

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE OCHRANY ŽIVOTNÍHO
PROSTŘEDÍ

FACULTY OF CHEMISTRY

INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF ENVIRONMENTAL PROTECTION

ENERGETICKÉ MATERIÁLY S VYSOKÝM OBSAHEM DUSÍKU

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

MONIKA BARTOŠKOVÁ

BRNO 2009



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE OCHRANY
ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF
ENVIRONMENTAL PROTECTION

ENERGETICKÉ MATERIÁLY S VYSOKÝM OBSAHEM DUSÍKU

HIGH NITROGEN ENERGETIC MATERIALS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

MONIKA BARTOŠKOVÁ

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

prof. RNDr. ZDENĚK FRIEDL, CSc.

BRNO 2009



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

Zadání bakalářské práce

Číslo bakalářské práce: **FCH-BAK0279/2008** Akademický rok: **2008/2009**
Ústav: Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí
Student(ka): **Monika Bartošková**
Studijní program: Chemie a chemické technologie (B2801)
Studijní obor: Chemie a technologie ochrany životního prostředí (2805R002)
Vedoucí bakalářské práce: **prof. RNDr. Zdeněk Friedl, CSc.**
Konzultanti bakalářské práce:

Název bakalářské práce:

Energetické materiály s vysokým obsahem dusíku

Zadání bakalářské práce:

Shrnutí údajů o syntéze a vlastnostech energetických materiálů s vysokým obsahem dusíku.

Termín odevzdání bakalářské práce: 29.5.2009

Bakalářská práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu bakalářské práce. Toto zadání je přílohou bakalářské práce.

Monika Bartošková
Student(ka)

prof. RNDr. Zdeněk Friedl, CSc.
Vedoucí práce

doc. Ing. Josef Čáslavský, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 1.12.2008

doc. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Rešeršní zpracování chemie energetických materiálů s vysokým obsahem dusíku (HNEM) ukázalo možnost přípravy EM jak s vysokou účinností, tak s nízkou citlivostí k mechanickým podnětům. Na rozdíl od klasických CHNO výbušin se pro HNEM ukazuje jako rozhodující termodynamický parametr jejich slučovací entalpie. Aktuálním směrem vývoje HNEM jsou polycyklické struktury složené pouze z atomů dusíku. Změnou vazebných energií při výbušném rozkladu polydusíkatých energetických materiálů (PNEM) dochází k uvolnění obrovského množství energie, které řadí PNEM mezi klasické a jaderné výbušiny.

ABSTRACT

Theoretical evaluation of literature on chemistry of the High-Nitrogen Energetic Materials (HNEM) showed the possibility of preparation of High-Energy Density Materials (HEDM) with high output but low drop sensitivity. Unlike conventional CHNO explosives the HNEM explosive properties are mostly governed by thermodynamic parameters as enthalpy of formation. Latest trends in development of HNEM lead to the polycyclic structures composed from nitrogen atoms exclusively. The difference in bond energies during explosive decomposition of Poly-Nitrogen EM (PNEM) leads to the release of enormous amount of energy which ranks PNEM between the classical and nuclear explosives.

KLÍČOVÁ SLOVA

HNEM (vysokodusíkaté energetické materiály), PNEM (polydusíkaté energetické materiály), slučovací entalpie, dusíkaté heterocykly

KEYWORDS

HNEM (High nitrogen energetic materials), PNEM (Poly nitrogen energetic materials), enthalpy of formation, nitrogen heterocycles,

BARTOŠKOVÁ, M. *Energetické materiály s vysokým obsahem dusíku*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2009. 61 s. Vedoucí bakalářské práce prof. RNDr. Zdeněk Friedl, CSc.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracovala samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citovala. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

.....
podpis studenta

PODĚKOVÁNÍ

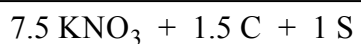
Velmi si cením osobního a vstřícného přístupu prof. RNDr. Zdeňka Friedla, CSc., který mi byl nápomocen jak odbornou pomocí, tak psychickou podporou při vypracování bakalářské práce. Upřímný dík chci také vyjádřit mému bratříčkovi Dominikovi za podporu a toleranci.

OBSAH

1.	ÚVOD	6
2.	CÍLE PRÁCE	10
3.	TEORETICKÁ ČÁST	11
3.1	Současné trendy vývoje	11
3.2	Energetické materiály s vysokým obsahem dusíku	14
3.2.1	1-N heterocyklické skelety	14
3.2.2	2-N heterocyklické skelety	15
3.2.3	3-N heterocyklické skelety	18
3.2.4	4-N heterocyklické skelety	25
3.2.5	Polydusíkaté energetické materiály (PNEM)	45
3.3	Termodynamické vlastnosti energetických materiálů	48
3.3.1	Slučovací entalpie	48
3.3.2	Detonační entalpie	48
3.3.3	Výbušné teplo	49
3.3.4	Detonační rychlost	49
3.4	Metody výpočtu slučovacích entalpií	50
3.4.1	Metoda aditivity skupin	50
3.4.2	Kvantově-chemický přístup	50
4.	ZÁVĚR	54
5.	LITERATURA	55
	Přehled použitých zkratk	60

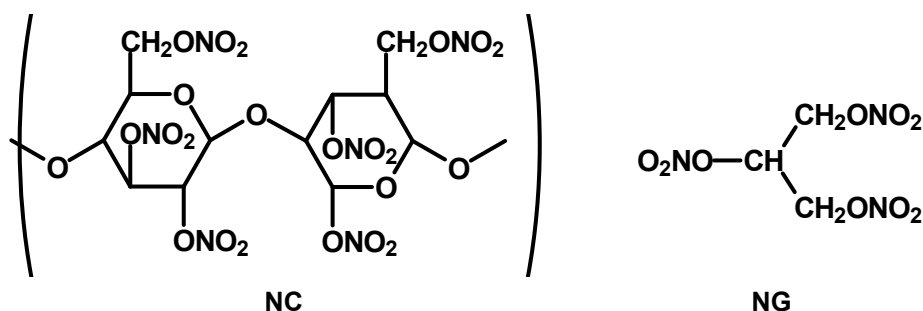
1. ÚVOD

Po dlouhá staletí, pravděpodobně od začátku 13. století, byl v Evropě jedinou prakticky používanou výbušnou látkou černý střelný prach (**BP**). Tato heterogenní směs dusičnanu draselného, dřevného uhlí a síry byla používána zejména jako hnací náplň



nejrůznějších palných zbraní a jako výbušná náplň dělostřeleckých granátů. Černý prach byl též používán k trhacím pracím jak ve vojenství (1487), tak později i k civilním účelům (1627). Černý prach není trhavinou v klasickém slova smyslu, neboť jeho výbušný rozklad v uzavřeném prostoru probíhá pouze explosivním hořením s rychlostí max. 400 m.s^{-1} . Pracovní výkon, měřený v olověném bloku, je velmi nízký a dosahuje při sypkém uzavěru pouze 30 cm^3 [1-3].

Zásadní kvalitativní zlom v historii energetických materiálů (EM, výbušin) nastal v šedesátých letech 19. století, kdy přibližně kolem roku 1860 dochází k praktickému použití nitrocelulosity (**NC**, střelné bavlny) a jsou konány první pokusy s využitím nitroglycerinu (**NG**) jako EM. Změna ve výbušných vlastnostech byla ohromná, neboť šlo přímo o velmi výkonné

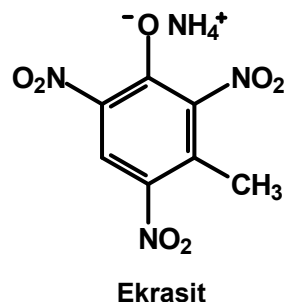
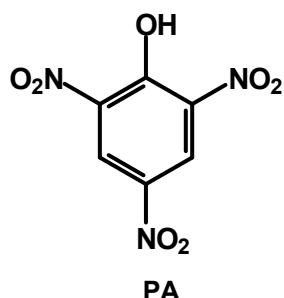


EM, mnohonásobně převyšující schopnosti BP. Pracovní výkon měřený ve stejném olověném bloku dosahuje u NC 370 cm^3 a pro kapalný NG dokonce 520 cm^3 , téměř 18x více oproti BP. Pro NC přechází explosivní hoření k detonaci v závislosti na tlaku v uzavřeném prostoru, NG detonuje v závislosti na hustotě maximální rychlostí 7600 m.s^{-1} [4,5].

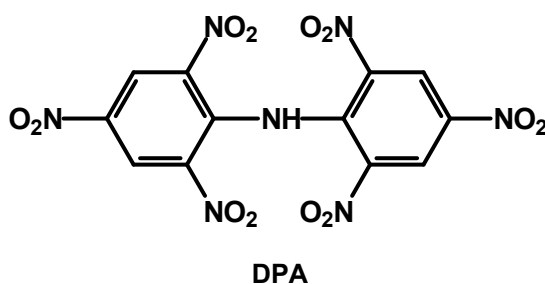
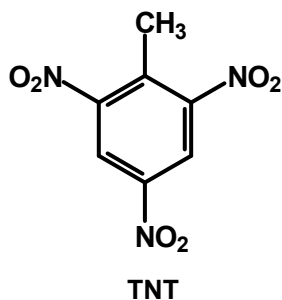
Pokusy laborovat NC, NG nebo jejich směs (trhací želatinu) do dělostřeleckých granátů vedly k řadě neštěstí, neboť tyto EM byly příliš citlivé k mechanickým podnětům. Nobelův vynález hlinkového dynamitu v roce 1867 vyřešil manipulační bezpečnost NG při trhacích pracích, avšak jako výbušná náplň granátů byla i tato forma NG příliš citlivá. Směsi NC a NG posléze poskytly tzv. bezdýmý střelný prach (ballistit, cordit), který jako střelivina poskytoval daleko větší výkon hlavnových zbraní. Pro plnění granátů bylo ale stále nutno používat nesrovnatelně méně výkonný BP.

Změna nastala v roce 1885, kdy byla jako výbušná náplň granátů poprvé použita výkonná a brizantní sekundární výbušina - kyselina pikrová (**PA**). Její výkon v olověném bloku dosahoval 315 cm^3 a maximální detonační rychlost byla rovna 7350 m.s^{-1} . Přes svoji zásadní nevýhodu, tvorbu pikrátů kovů, používaných pro výrobu munice, zůstala ve výzbroji různých armád i během 1. světové války. Strukturně podobná výbušina, m-trinitrokresolát amonný (**Ekrasit**), částečně řešící tvorbu výbušných pikrátů, byla zavedena v Rakousko-Uherské armádě kolem roku 1890. Obecně byla výroba výbušin na bázi polynitrovaných

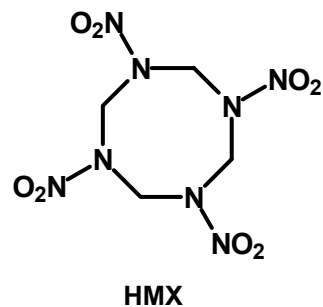
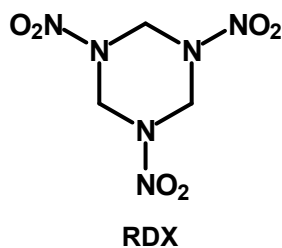
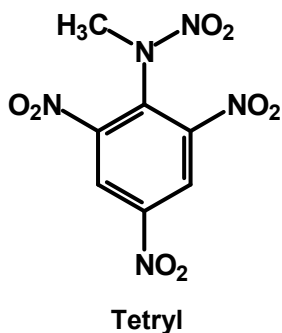
fenolů poměrně snadná jak s ohledem na dostupnost výchozích surovin, tak spotřebu koncentrovaných kyselin dusičné a sírové.



Německo zvolilo jinou cestu a v roce 1902 zavedlo pro armádní účely 2,4,6-trinitrotoluen (**TNT**). Postupně následovaly ostatní státy (USA 1912) a od roku 1914 se stal TNT standardní výbušinou všech armád po celou dobu 1. a 2. světové války a je používán dodnes. TNT je poněkud méně výkonná výbušina než PA. Velkou výhodou TNT je vysoká stabilita, chemická netečnost v laborované munici a zejména snadnost laborace litím vzhledem na nízkou teplotu tání (80.8 °C). Výroba TNT byla technologicky obtížnější než výroba PA a navíc limitována dostupností toluenu získávaného z uhlénoho dehtu. Téměř současně byly před začátkem 1. světové války zavedeny dvě velmi výkonné výbušiny - hexanitrodifenylamin (**DPA**) a *N*,2,4,6-tetranitromethylanilin (**Tetryl**). První z nich byla s ohledem na svůj vysoký výkon používána pro plnění leteckých bomb a torpéd. Význačným rysem DPA byla kromě velké chemické stability také vysoká termická odolnost, daná neobvykle vysokou teplotou tání 240-241 °C. Tetryl se vyznačoval vysokou iniciační schopností a našel hlavní uplatnění jako sekundární náplň rozbušek a zapalovačů [1,5,6].



V meziválečném období pokračoval intenzivní výzkum EM a zásadní inovací bylo zavedení do té doby nejvíce výkonného a brisantního EM Hexogenu (**RDX**). Tato sloučenina svými strukturními jednotkami N-NO₂, obsaženými již v "předobrazu" Tetrylu, patří do



široké skupiny nitraminů, které postupně nabyly většího významu než klasické aromatické C-NO₂ výbušiny. TNT je v současnosti používán prakticky jen jako nízkotavitelná a flegmatizační složka tavitelných trhavin laborovaných litím: Pentolity (PETN/TNT), Hexolity (RDX/TNT), Oktoly (HMX/TNT), Tetrytoly (Tetryl/TNT), Torpex (RDX/TNT/Al). Dalším vysoce výkonným EM na bázi nitraminů byl Oktogen (**HMX**), zavedený jako vojenská trhavina po roce 1950. Vyšší výrobní cena HMX oproti RDX vede k použití ve speciálních aplikacích (kumulativní munice).

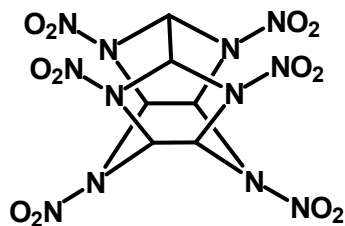
V posledních 50 let probíhal intenzivní výzkum a vývoj EM s cílem získat trhaviny jednak vysoce účinné, tak současně málo citlivé pro použití v tzv. LOVA munici (Low-vulnerability ammunition). Zvýšení účinnosti EM je úměrné nárůstu detonační rychlosti, která je současně přímo úměrná hustotě daného EM. Zvýšení hustoty tedy obecně představuje nejefektivnější cestu pro zvýšení účinnosti a brisance EM. Nejefektivnější cestou se ukázala

Tabulka 1.1

Výbušinářské charakteristiky vybraných energetických materiálů [5]

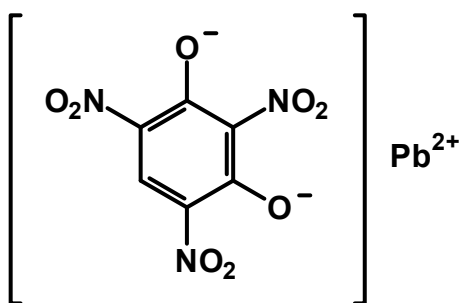
Zkratka EM	Pracovní výkon výduť v cm ³	Detonační rychlost m.s ⁻¹
BP	30	400
NC	370	-
NG	520	7600
PA	315	7350
TNT	300	6900
DPA	325	7200
Tetryl	410	7570
RDX	480	8750
HMX	480	9100
HNIW	500	9400
MF	130	4800
LA	115	5300
LS	120	4900
Tetrazen	155	5600

konstrukce nitraminů s klecovitými strukturami. Doposud nejúčinnější používaná vojenská trhavina **HNIW** patří do této skupiny.



HNIW

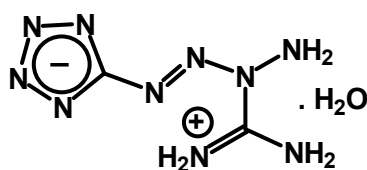
Současně s vývojem trhavin probíhal vývoj primárních výbušin – třaskavin, které jsou nutné pro iniciaci sekundárních výbušin – trhavin. Od počátečních kapslí s BP postoupil



LS

vývoj k rozbuškám obsahujících fulminát rtuťnatý Hg(ONC)₂ (třaskavou rtuť, **MF**), azid olovnatý Pb(N₃)₂ (**LA**) a trinitroresorcinát olovnatý (**LS**). Všechny tyto iniciátory obsahují těžké kovy a jejich celosvětové používání v obrovském množství představuje vážnou zátěž životního prostředí.

Nadějnou alternativou k třaskavinám obsahujících těžké kovy bylo zavedení zcela originální sloučeniny **TETRAZENU**, jež je derivátem dusíkatého heterocyklu tetrazolu. Iniciační schopnosti jsou však nedostatečné a Tetrazen je ve stále menší míře používán pouze ve směsích pro nerozbuškové aplikace.



TETRAZEN

Tetrazen byl zaveden do praxe již v roce 1928, nicméně jeho správná struktura byla určena až v roce 1955. Existence tetrazolového jádra v molekule účinné třaskaviny tak poskytla pilotní strukturu (explofor) nové generace energetických materiálů CHN oproti klasickým CHNO (C-NO₂ aromatické polynitrosloučenininy a N-NO₂ nitraminy). Jejich další vývoj má vysoký praktický potenciál jak s ohledem na konstrukci LOVA munice, tak zejména z hlediska životního prostředí, neboť neobsahují žádné těžké kovy a jejich výbuchové zplodiny, nejčastěji samotný dusík N₂, jsou netoxické. Postihnutí současného stavu vývoje EM s vysokým obsahem dusíku (HNEM, High-Nitrogen Energetic Materials) je předmětem Teoretické části předkládané bakalářské práce [2,7,8].

2. CÍLE PRÁCE

Cílem práce je shrnutí údajů o syntéze a vlastnostech energetických materiálů s vysokým obsahem dusíku (HNEM) pomocí databázového systému Chemical Abstracts (SciFinder) dostupných monografií a primárních časopiseckých zdrojů. Nalezené údaje strukturovat podle kritéria obsahu dusíku v molekule, které je pro HNEM 50% a jednotlivé typy heterocyklických sloučenin členit podle počtu atomů dusíku v kruhu. Současně věnovat pozornost polycyklickým strukturám složených pouze z atomů dusíku (PNEM). V přehledu uvést fyzikální, termodynamické a výbušinářské vlastnosti HNEM, jako například teplota tání, hustota, slučovací entalpie, detonační rychlost, citlivost k nárazu. Pro vybrané HNEM uvést jejich praktické, případně perspektivní využití.

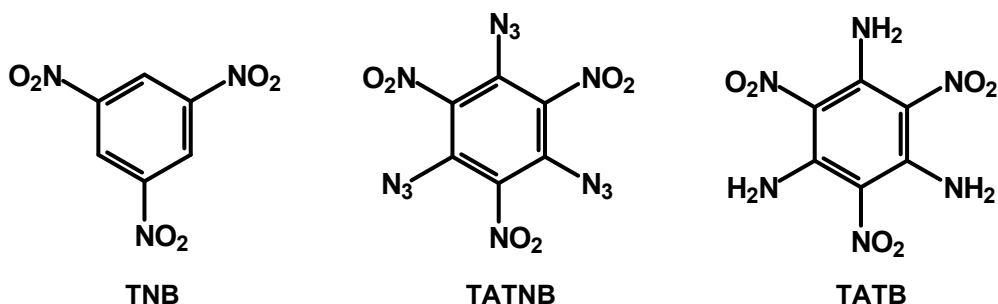
3. TEORETICKÁ ČÁST

3.1 Současné trendy vývoje

V úvodní kapitole byl ve stručnosti nastíněn historický přehled vývoje energetických materiálů od černého prachu po první prakticky zavedený HNEM - Tetrazen. Mohlo by se zdát, že vývoj směrem k dalším HNEM materiálům logicky navazoval na strukturní – explosoformní – prvky této molekuly. Je si však třeba uvědomit, že struktura Tetrazenu, tedy existence tetrazolových jader v molekule, byla potvrzena až po 27 letech v roce 1955 [5,6]. Cesta k soudobým HNEM tak byla nutně delší. Cesty k zavedení většího množství dusíku do molekuly EM, mimo dalších nitroskupin, jsou následující

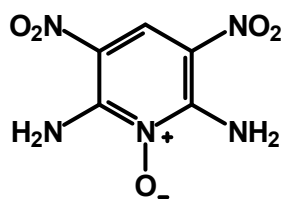
- zavedení skupin $-N_3$ nebo $-NH_2$ do molekuly aromatické nitrolátky
- zavedení skupin $-N_3$ nebo $-NH_2$ do molekuly N-heterocyklické nitrolátky
- zavedení skupin $-N_3$ nebo $-NH_2$ do molekuly poly-N-heterocyklické sloučeniny
- výstavba PNEM pouze z atomů dusíku

Jednou z perspektivních aromatických azido-nitrosloučení byl **TATNB**, připravený ve 30. letech 20. století českým chemikem Turkem [3]. Jeho syntéza přes 1,3,5-trichlor-2,4,6-trinitrobenzen je snadná a získá se velmi výkonný EM (145 % **TNB**). Nevýhodou je však jeho velmi vysoká citlivost k mechanickým podnětům a řadí ho mezi citlivé třaskaviny. Pro použití v rozbuškách je nevýhodou nedostatečná chemická stabilita a sloučenina tak



definitivně ztratila svůj potenciál. Jsou spekulativní náznaky, že existence této "domácí" vysocevýkonné výbušiny byla inspirací pro třaskavinu **Krakatit** ve stejnojmenném románu Karla Čapka. Naopak trhavina TATB našla a stále nachází široké uplatnění od konstrukce jaderných zbraní a kosmický výzkum po termicky odolnou munici. Důvodem je velmi vysoká teplota tání (ca. 330°C , $V_D = 8,108\text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$), která kompenzuje na druhé straně menší výkonnost TATB (54 % **TNB**) [5,9].

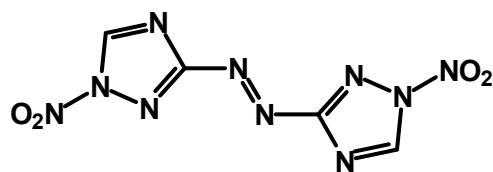
Druhým postupem k přípravě HMEM je derivatizace N-heterocyklického aromatického jádra $-N_3$ nebo $-NH_2$ skupinami. Takto byl postupně připraveny 2,6-diamino-3,5-dinitropyridin a 3,5-dinitropyrazin-2,6-diamin, které po oxidaci na příslušné N-oxidy poskytli perspektivní



ANPO



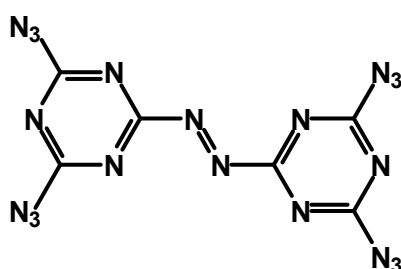
LLM-105



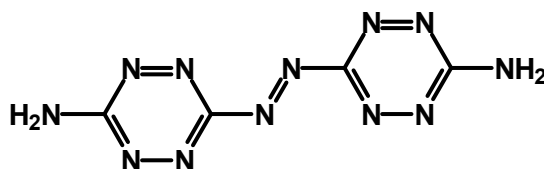
N-DNAT

HNEM 2,6-diamino-3,5-dinitropyridin-1-oxid (**ANPO**) a 3,5-dinitropyrazin-2,6-diamin-1-oxid (**PZO**), který je více znám pod zkratkou **LLM-105**. Jeho tepelná odolnost je ještě vyšší než u TATB (t.t. 354° C) při vysoké brzanci ($V_D = 8,560 \text{ km.s}^{-1}$) [10-14]. Dalším postupem je výstavba EM na N-heterocyklickém skeletu s vyšším počtem atomů dusíku v kruhu. Toto číslo je však jak u 5-člankových, tak 6-člankových heterocyklech omezeno na 4N (tetrazoly, tetraziny), neboť pentazol a hexazin jsou zatím hypotetické struktury a pentazin se doposud nepodařilo připravit. Kvantově-chemické výpočty však naznačují, že jejich existence je možná, patrně však za extrémních podmínek [15]. Jako příklad je v tomto úvodu možné uvést látku N-DNAT, která je poměrně snadno dostupná z 3-amino-1,2,4-triazolu oxidací KMnO_4 na 3,3'-azo-1,2,4-triazol (TAT) a následnou nitrací kyselinou dusičnou v acetanhydridu. N-DNAT je výkonnou trhavinou (64 % RDX) s velmi nízkou citlivostí k mechanickým podnětům [16].

Další možností výstavby HNEM je použít pouze N-heterocyklických aromatických skeletů bez jakýchkoliv nitroskupin a případně je doplnit o azido- nebo aminoskupiny. Tento trend je



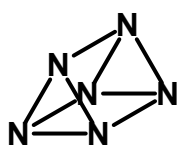
TAAT



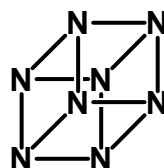
DAAT

v současnosti velmi rozšířený a mluví se o tzv. Green Energetic Materials (GEM), neboť jejich výbušným rozkladem vzniká uhlík a plynný dusík, které může doplňovat i plynný vodík [17]. Jako příklad je možno uvést strukturu TAAT, založenou na 1,3,5-triazinovém skeletu [18-20] a DAAT, která je založena na 1,2,4,5-terazinovém skeletu [21-23].

Definitivním řešením struktury HNEM je jejich syntéza pouze z atomů dusíku za vzniku polydusíkatých EM (Poly-Nitrogen Energetic Materials, PNEM). Tento směr je zatím v naprostém počátku, avšak nabízí zcela revoluční skok ve výkonnosti PNEM oproti všem doposud známým CHNO a CHN



N6



N8

výbušinám. Podstatou vysoké výkonnosti PNEM oproti standardním EM velmi vysoký rozdíl vazebných energií jednoduché N—N a trojné N \equiv N vazby, uvedených v Tabulce 3.1.

Tabulka 3.1

Hodnoty vazebných energií mezi atomy dusíku

Vazba	Vazebna energie ^a [kJ.mol ⁻¹]
N – N	160
N = N	418
N \equiv N	954

^a Ref. [24]

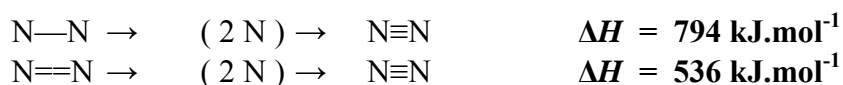
Molekuly PNEM tak představují "energetické zásobníky", kdy se při výbuchu nejprve atomizují N—N jednoduché vazby na volné atomy dusíku (atomizační entalpie ΔH_a°), které se v druhém kroku slučují na molekuly dusíku N₂, kde jsou atomy dusíku vázány trojnou vazbou N \equiv N. Protože můžeme položit slučovací entalpii ΔH_f° rovnou detonační entalpii ΔH_D° (viz část 3.3 této práce), jsou velmi vysoké kladné hodnoty slučovacích entalpií ΔH_f° PNEM mírou jejich energetického obsahu [25-27]. Detonační charakteristiky nejvýkonnějších soudobých CHNO výbušin a uvažovaných PNEM jsou uvedeny v Tabulce 3.2.

Tabulka 3.2

Detonační charakteristiky nejvýkonnějších CHNO a polydusíkatých EM, ref. [28]

Sloučenina	Sumární vzorec	Hustota [g.cm ⁻³]	Slučovací entalpie [kJ.mol ⁻¹]	Detonační rychlost [km.s ⁻¹]	Detonační tlak [GPa]
HMX	C ₄ H ₈ N ₈ O ₈	1,90	117,2	9,10	39,0
HNIW	C ₆ H ₆ N ₁₂ O ₁₂	2,00	459,4	9,40	42,0
ONC	C ₈ N ₈ O ₁₆	2,10	464,4	10,10	50,0
N ₄	N ₄	1,75	1124,2	13,24	77,0
N ₆	N ₆	1,97	1445,9	14,04	93,3
N ₈	N ₈	2,15	1701,6	14,86	108,4
N ₆₀	N ₆₀	2,67	2284,5	17,31	196,0

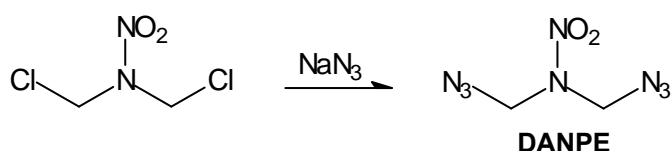
Srovnání hodnot detonačních charakteristik uvedených v Tabulce 3.2 dokládá vyjímečné vlastnosti PNEM, které jsou založeny na faktu, že v termodynamickém cyklu, ve kterém se atomizují a následně sloučí atomy dusíku, se uvolní obrovské množství energie:



Největší energetický obsah mají tedy PNEM, ve kterých jsou atomy dusíku vázány jednoduchou vazbou. Experimentální obtíže při jejich syntéze nebyly doposud překonány [25-27] a tak současný vývoj HNEM je založen poly-N-heterocyklických skeletech s konjugovanými (dvojnými) vazbami mezi atomy dusíku, které poskytují přibližně 2/3 energie oproti PNEM.

3.2 Energetické materiály s vysokým obsahem dusíku

Rozsáhlá literární rešerše energetických materiálů s vysokým obsahem dusíku (HNEM) typu N-heterocyklických skeletů a PNEM, byla provedena pomocí jednak sekundárních zdrojů (databáze SciFinder (2007) a ICT Thermochemical Database (2004) [29], monografií [2,5,30,31] kapitol v monografiích [32,33,34] a přehledných článků [9,12,14,17,28,35,36,56], tak primárních časopiseckých zdrojů. Odkazy na sekundární zdroje nejsou uváděny, naopak významné primární zdroje jsou uvedeny pro jednotlivé EM. V práci nejsou zahrnuty EM typu nitraminů s N—NO_2 exploforními skupinami v molekule, neboť obsah dusíku v typických sloučeninách je poměrně nízký (RDX, HMX: 38 % N). Zavedením

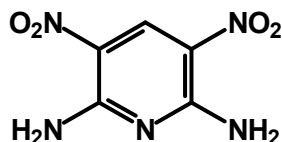


azidoskupin $-\text{N}_3$ do molekuly lineárního dichlornitraminu 1-chlor-N-(chlormethyl)-N-nitromethanaminu byla připravena sloučenina 1-azido-N-(azidomethyl)-N-nitromethanamin (**DANPE**) jako vysokoenergetický plastifikátor raketových propelentů [37,38].

3.2.1 1-N heterocyklické skelety

Kritériem zařazení EM na bázi N-heterocyklických skeletů a případně substituovaných amino-, azido nebo nitroskupinami do skupiny HNEM je 50 % minimální obsah dusíku v molekule. Tomuto kritériu zdaleka neodpovídají deriváty pyridinu a tak zde uvedené dvě struktury **ANP** a **ANPO** reprezentují v současnosti perspektivní EM.

ANP



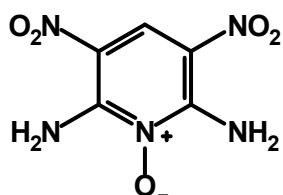
3,5-dinitropyridin-2,6-diamin

CASN:	34981-11-8
Sumární vzorec:	C ₅ H ₅ N ₅ O ₄
Molekulová hmotnost:	199,12
% N:	35

Fyzikální vlastnosti

Teplota tání:	352	[° C]
Hustota:	1,75	[g.cm ⁻³]
Slučovací entalpie:	-19,7	[kJ.mol ⁻¹]

ANPO



3,5-dinitropyridin-2,6-diamin-1-oxid

CASN:	132683-64-8
Sumární vzorec:	C ₅ H ₅ N ₅ O ₅
Molekulová hmotnost:	215,12
% N	32

Fyzikální vlastnosti

Teplota tání:	358	[° C]
Hustota:	1,878	[g.cm ⁻³]
Slučovací entalpie:	-132	[kJ.mol ⁻¹]
Spalné teplo:	2651	[kJ.mol ⁻¹]

Výbušinářské vlastnosti

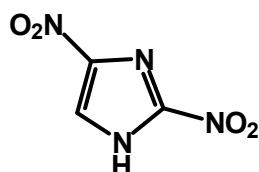
Detonační rychlost:	7840	[m.s ⁻¹]
---------------------	------	----------------------

3.2.2 2-N heterocyklické skelety

Obdobně N-heterocyklické skelety se 2 atomy dusíku neumožňují výstavbu HNEM, neboť obsah dusíku nepřekračuje hranici 50%. Studovány jsou zejména polynitroderiváty

imidazolu, pyrimidinu a pyrazinu. Sloučenina odvozená od nitropyrimidinového skeletu **DANTNP** obsahuje navíc 1,2,4-triazolová jádra a je uvedena v následující kapitole. Pyrazinový derivát **PZO** (LLM-105) má díky fyzikálním a detonačním charakteristikám všechny předpoklady se uplatnit jako tepelně a mechanicky odolná trhavina, vyznačující se současně vysokým výkonem, který je dán vysokou hustotou a detonační rychlostí. Zvýšení hustoty bylo docíleno oxidací ANPZ na PZO za vzniku *N*-oxidu, který současně vylepšuje zápornou kyslíkovou bilanci. LLM-105 je konečně málo citlivý k mechanickým podnětům a tak splňuje podmínku pro aplikaci v LOVA munici.

24- DNI



2,4-dinitro-1*H*-imidazol

CASN: 5213-49-0

Sumární vzorec: $C_3H_2N_4O_4$

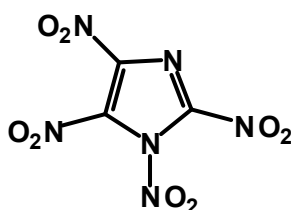
Molekulová hmotnost: 158,07

% N: 35

Fyzikální vlastnosti

Teplota tání:	279	[° C]
Hustota:	1,77	[g.cm ⁻³]
Slučovací entalpie:	20,5	[kJ.mol ⁻¹]

TNI



1,2,4,5-tetranitro-1*H*-imidazol

CASN: 222024-01-03

Sumární vzorec: $C_3N_6O_8$

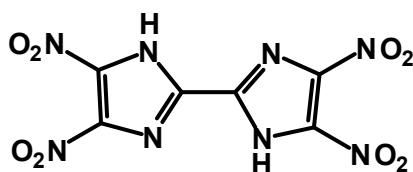
Molekulová hmotnost: 248,07

% N: 34

Fyzikální vlastnosti

Hustota:	2,02	[g.cm ⁻³]
Slučovací entalpie:	272	[kJ.mol ⁻¹]

TNBI



4,4',5,5'-tetranitro-1*H*,1*H'*-2,2'-biimidazol [38]

CASN: 131394-26-8
Sumární vzorec: $C_6H_2N_8O_8$
Molekulová hmotnost: 314,13
% N: 36

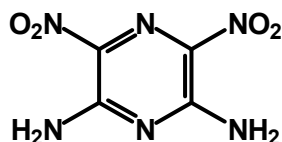
Fyzikální vlastnosti

Teplota tání: 295 [° C]
Hustota: 1,86 [g.cm⁻³]
Slučovací entalpie: 128 [kJ.mol⁻¹]

Výbušinářské vlastnosti

Detonační rychlost: 8685 [s.m⁻¹]
Citlivost k nárazu: 33 [$h_{50\%}$, cm] (TNT 160, RDX 26, HMX 29)

ANPZ



3,5-dinitropyrazin-2,6-diamin [11,13]

CASN: 52173-59-8
Sumární vzorec: $C_4H_4N_6O_4$
Molekulová hmotnost: 200,11
% N: 42

Fyzikální vlastnosti

Hustota: 1,84 [g.cm⁻³]
Slučovací entalpie: -22,6 [kJ.mol⁻¹]

PZO (LLM – 105)



3,5-dinitropyrazin-2,6-diamin-1-oxid [9,11,13]

CASN: 194486-77-6

Sumární vzorec: $C_4H_4N_6O_5$

Molekulová hmotnost: 216,11

% N: 39

Fyzikální vlastnosti

Teplota tání: 354 [° C]

Hustota: 1,91 [g.cm⁻³]

Slučovací entalpie: -13,0 [kJ.mol⁻¹]

Výbušinářské vlastnosti

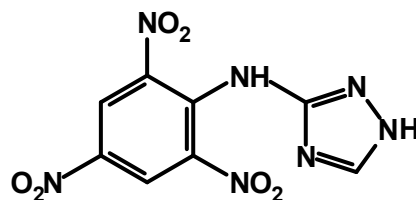
Detonační rychlost: 8560 [m.s⁻¹]

Citlivost k nárazu: 117 [$h_{50\%}$, cm] (TATB > 177, NTO 93)

3.2.3 3-N heterocyklické skelety

3-N heterocyklické skelety obsahují již samotné > 50 % dusíku (triazoly 62 % a triaziny 52 % dusíku). Připojením dalších dusíkatých substituentů (azido N₃-, amino NH₂-, hydrazo NH₂NH-) nebo poly-N-heterocyklických skeletů (zejména tetrazolů) dochází k podstatnému nárůstu obsahu dusíku a tak např. HNEM **TAAT** obsahuje až 80 % N. Vývoj 3-N heterocyklických HNEM je soustředěn zejména na aminoderiváty 1,2,4-triazolu a azidoderiváty 1,3,5-triazinu.

PATO



N-(2,4,6-trinitrofenyl)-1H-1,2,4,-triazol-3-amin

CASN: 18212-12-9

Sumární vzorec: $C_8H_5N_7O_6$

Molekulová hmotnost: 295,17

% N: 33

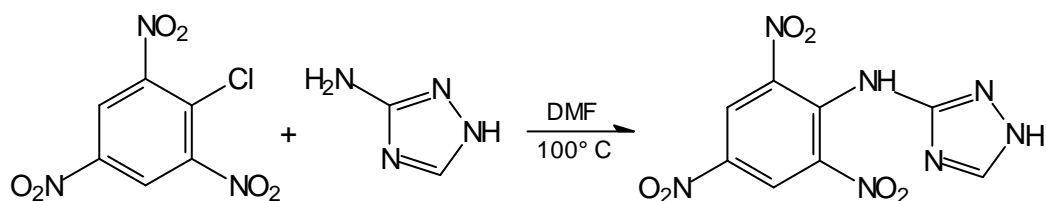
Fyzikální vlastnosti

Teplota tání:	310	[° C]
Hustota:	1,94	[g.cm ⁻³]
Slučovací entalpie:	151	[kJ.mol ⁻¹]

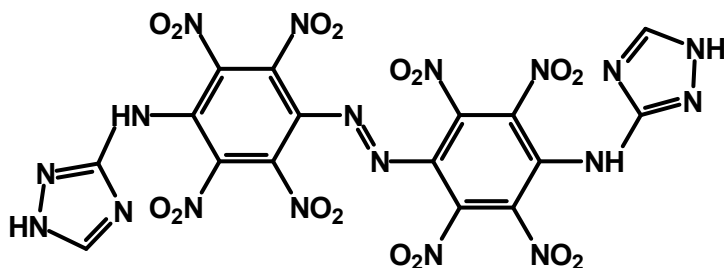
Výbušnářské vlastnosti

Detonační rychlost:	7469	[m.s ⁻¹]
---------------------	------	----------------------

Syntéza



BTDAONAB



***N,N'*-[*(E)*-diazen-1,2-diylbis(2,3,5,6-tetranitro-4,1-fenylen)]bis(1*H*-1,2,4-triazol-3-amin)**

CASN:	873945-61-0
Sumární vzorec:	C ₁₆ H ₆ N ₁₈ O ₁₆
Molekulová hmotnost:	706,33
% N:	36

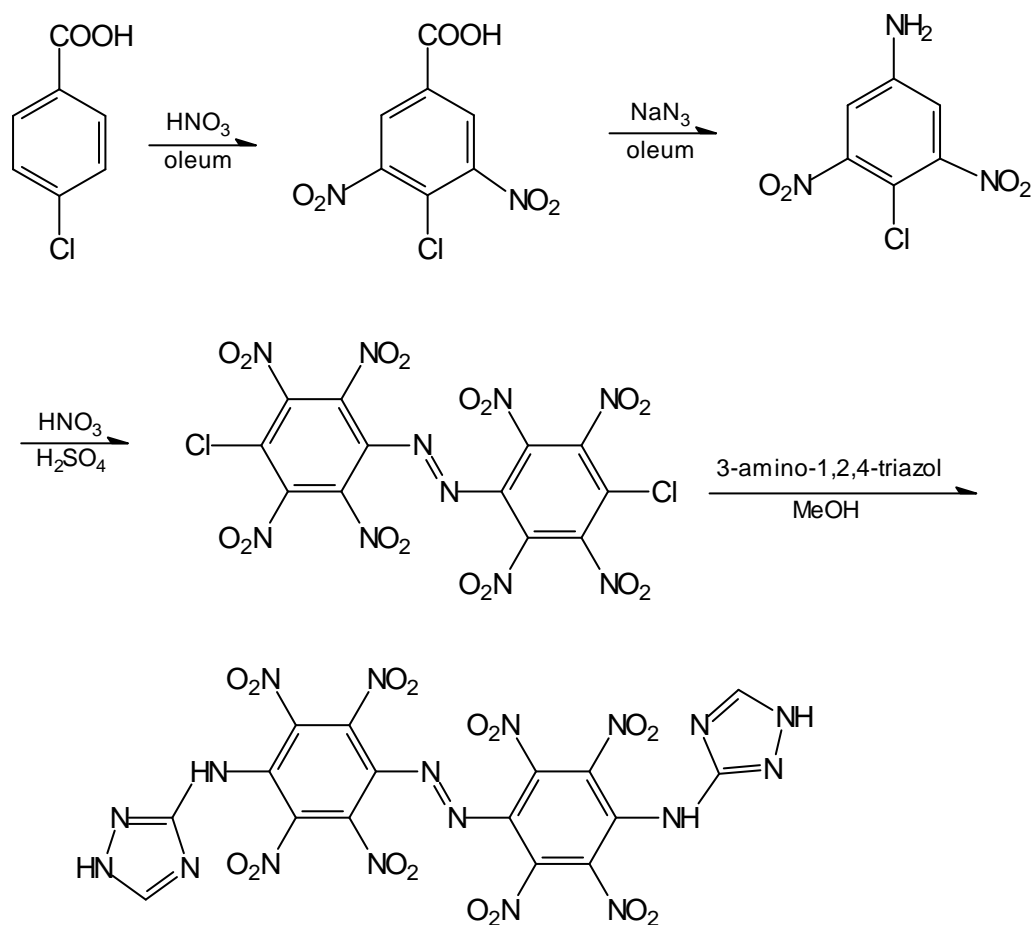
Fyzikální vlastnosti

Teplota tání:	netaje, DTA exoterma není pozorována do 550° C	
Hustota:	1,97	[g.cm ⁻³]

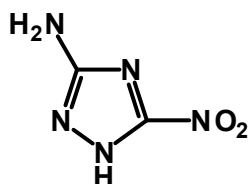
Výbušnářské vlastnosti

Detonační rychlost:	8321	[m.s ⁻¹]
Citlivost k nárazu:	87	[<i>h</i> _{50%} , cm]

Syntéza



ANTA



5-nitro-1H-1,2,4-triazol-3-amin

CASN: 58794-77-7

Sumární vzorec: $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_5\text{O}_2$

Molekulová hmotnost: 129,08

% N: 54

Fyzikální vlastnosti

Teplota tání: 244 [° C]

Hustota: 1,82 [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]

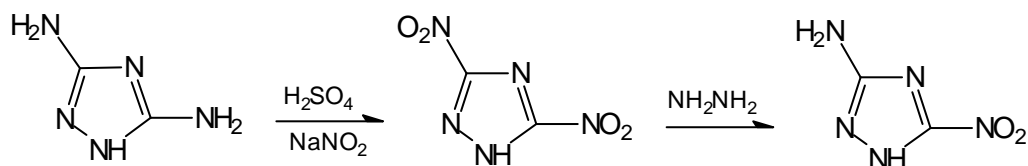
Slučovací entalpie: 75 [$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$]

Výbušnářské vlastnosti

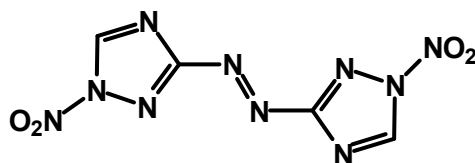
Detonační rychlost: 8460 [$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$]

Citlivost k nárazu: > 170 [$h_{50\%}$, cm]

Syntéza



N-DNAT



3,3'-(E)-diazene-1,2-diylbis(1-nitro-1H-1,2,4-triazol) [16]

CASN:	104364-15-0
Sumární vzorec:	C ₄ H ₂ N ₁₀ O ₄
Molekulová hmotnost:	254,12
% N:	55

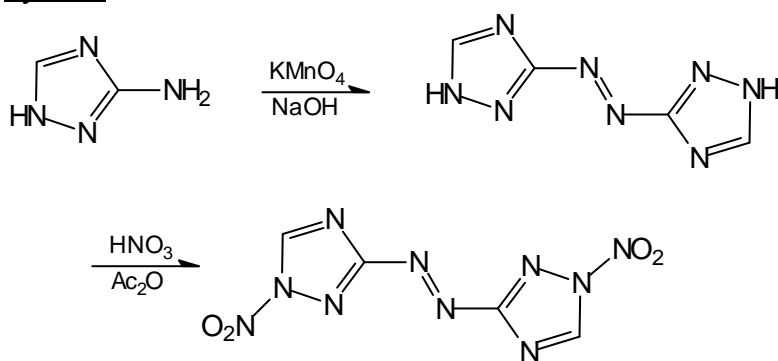
Fyzikální vlastnosti

Teplota tání:	172	[° C]
Hustota:	1,83	[g.cm ⁻³]
Slučovací entalpie:	395	[kJ.mol ⁻¹]

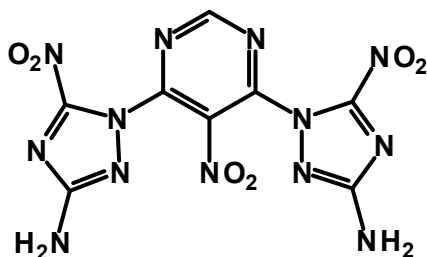
Výbušnářské vlastnosti

Výbuchové teplo:	6163	[kJ.kg ⁻¹]
------------------	------	------------------------

Syntéza



DANTNP



1,1'-(5-nitropyrimidin-4,6-diyl)bis(5-nitro-1H-1,2,4-triazol-3-amin)

CASN: 335671-81-3
 Sumární vzorec: $C_8H_5N_{13}O_6$
 Molekulová hmotnost: 379,21
 % N: 48

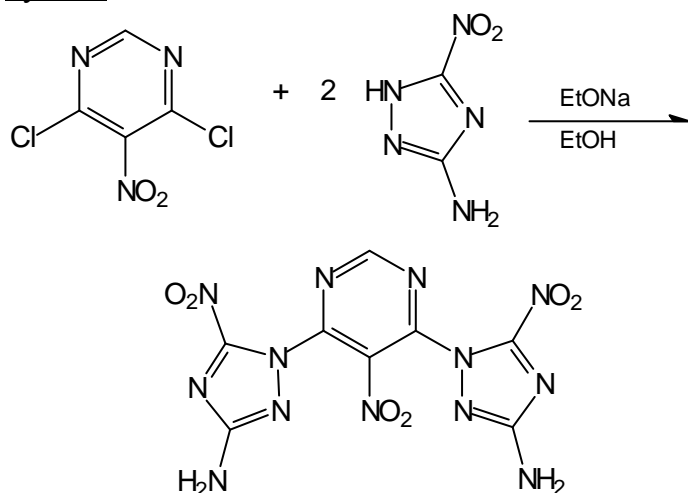
Fyzikální vlastnosti

Teplota tání: > 330 [$^{\circ}C$]
 Hustota: 1,84 [$g \cdot cm^{-3}$]
 Slučovací entalpie: 431 [$kJ \cdot mol^{-1}$]

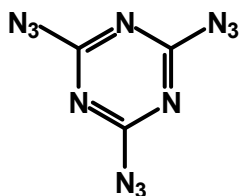
Výbušnářské vlastnosti

Detonační rychlost: 8120 [$m \cdot s^{-1}$]
 Citlivost k nárazu: > 170 [$h_{50\%}$, cm]

Syntéza



CA



2,4,6-triazido-1,3,5-triazin [18-20]

CASN: 5637-83-2
 Sumární vzorec: C_3N_{12}
 Molekulová hmotnost: 204,12
 % N: 82

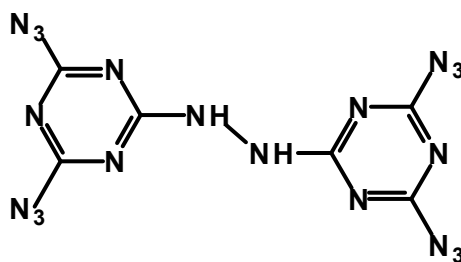
Fyzikální vlastnosti

Teplota tání: 94 [$^{\circ}C$]
 Hustota: 1,71 [$g \cdot cm^{-3}$]
 Slučovací entalpie: 1053 [$kJ \cdot mol^{-1}$]

Výbušnářské vlastnosti

Detonační rychlost: 5500 [$m \cdot s^{-1}$]
 Citlivost k nárazu: 6,2 [$h_{50\%}$, cm]

TAHT



2,2'-(hydrazinyl)-1,2-bis(4,6-diazo-1,3,5-triazin) [18-20]

CASN: 771577-79-8

Sumární vzorec: $C_6H_2N_{20}$

Molekulová hmotnost: 354,21

% N: 79

Fyzikální vlastnosti

Hustota: 1,65 [g.cm⁻³]

Slučovací entalpie: 1753 [kJ.mol⁻¹]

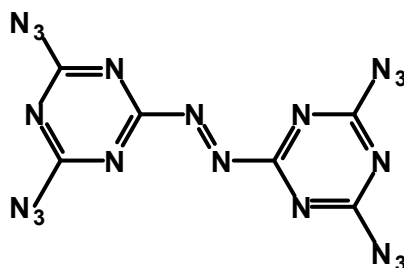
Výbušinářské vlastnosti

Citlivost k nárazu: 18,3 [$h_{50\%}$, cm]

Syntéza

viz syntézu TAAT

TAAT



2,2'-(E)-diazenyl-1,2-bis(4,6-diazo-1,3,5-triazin) [18-20]

CASN: 771577-80-1

Sumární vzorec: C_6N_{20}

Molekulová hmotnost: 352,20

% N: 80

Fyzikální vlastnosti

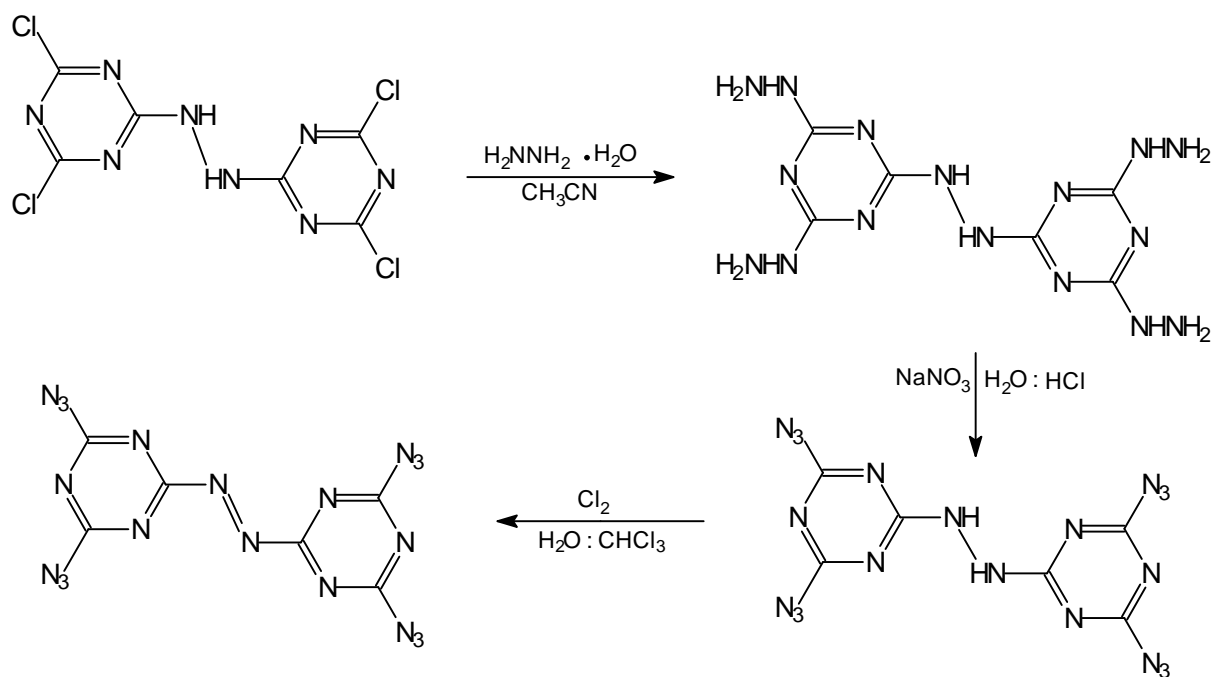
Hustota: 1,72 [g.cm⁻³]

Slučovací entalpie: 2171 [kJ.mol⁻¹]

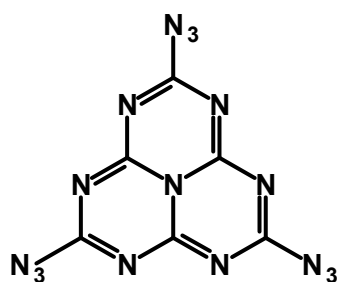
Výbušinářské vlastnosti

Citlivost k nárazu: 6,2 [$h_{50\%}$, cm]

Syntéza



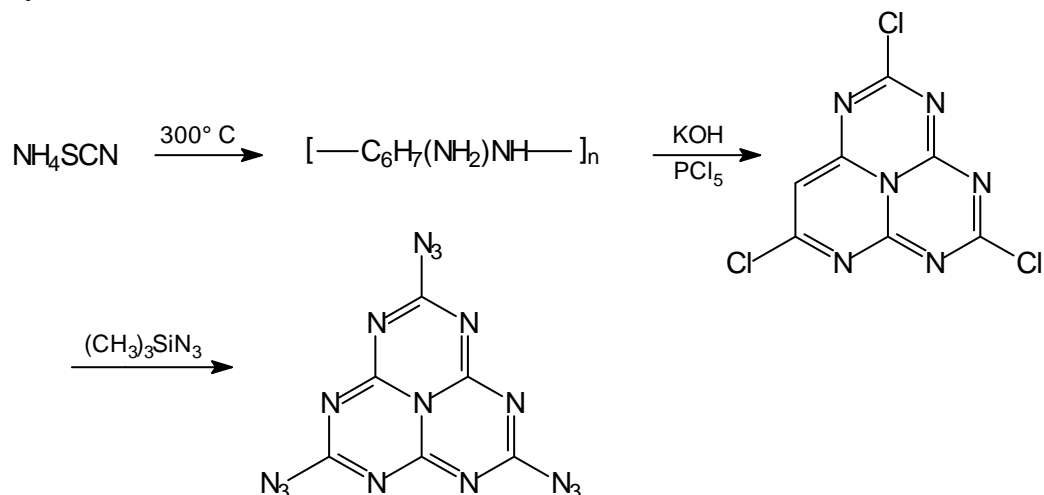
TAH



2,5,8-triazido-1,3,4,6,7,9,9*b*-heptaazafenalen [39]

CASN: 646530-41-8
 Sumární vzorec: C_6N_{16}
 Molekulová hmotnost: 296,17
 % N: 76

Syntéza

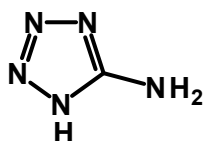


3.2.4 4-N heterocyklické skelety

Současný vývoj HNEM se nejvíce soustřeďuje na 4-N heterocyklické skelety – tetrazol a 1,2,4,5-tetrazin. Samotný obsah dusíku v těchto sloučeninách vysoce překračuje limit 50 % (tetrazol 81 %, tetrazin 68 %). Vzájemnou kombinací tetrazolových a tetrazinových jader se získají HNEM s vysokým obsahem dusíku a vyšší hustotou, vyznačujících se současně vysokými hodnotami slučovacích entalpií. Zavedení azido-, amino- a hydrazoskupin vede k dalšímu navýšení obsahu dusíku. Doposud nejvyšší hodnoty obsahu dusíku (89 %) pro syntetizovanou sloučeninu bylo dosaženo u azidotetrazolu **DCAZ**, který je v současnosti předmětem intenzivního výzkumu [40].

Výchozí surovinou pro velké množství syntéz tetrazolových derivátů je 5-aminotetrazol **AT**.

AT



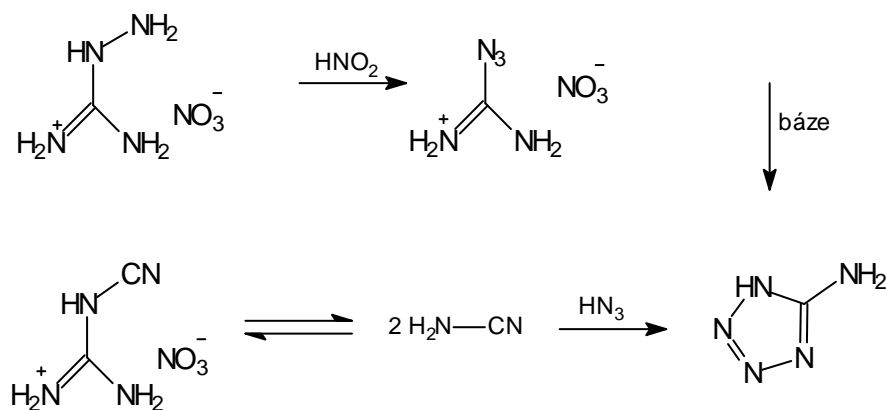
1H-tetrazol-5-amin

CASN:	4418-61-5
Sumární vzorec:	CH_3N_5
Molekulová hmotnost:	85,07
% N:	82

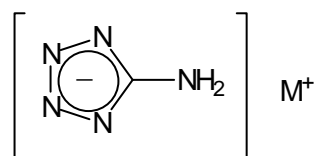
Fyzikální vlastnosti

Teplota tání:	209	[° C]
Hustota:	1,65	[g.cm ⁻³]
Slučovací entalpie:	208	[kJ.mol ⁻¹]

Syntéza

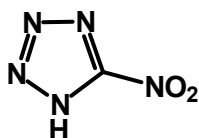


AT se lehce deprotonuje ve vodném prostředí hydroxidy alkalických kovů nebo za vzniku



odpovídajících $[M^+]$. [5-aminotetrazolátů] v kvantitativním výtěžku. Tyto soli poskytují při hoření barevný plamen a jsou perspektivními materiály pro pyrotechnické účely [41].

NT



5-nitro-1H-tetrazol

CASN: 1104989-03-8

Sumární vzorec: CHN_5O_2

Molekulová hmotnost: 115,05

% N: 61

Fyzikální vlastnosti

Teplota tání: 101 $[^{\circ}C]$

Hustota: 1,75 $[g \cdot cm^{-3}]$

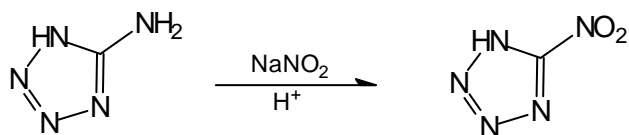
Slučovací entalpie: 261 $[kJ \cdot mol^{-1}]$

Výbušinářské vlastnosti

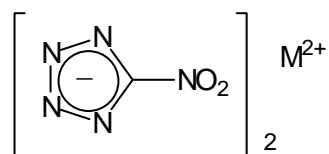
Detonační rychlost: 8560 $[m \cdot s^{-1}]$

Citlivost k nárazu: 117 $[h_{50\%}, cm]$

Syntéza

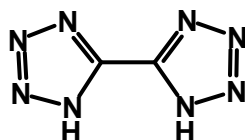


Deprotonace NT je velmi snadná a s kationty alkalických kovů tvoří podobné soli jako AT. Se



solemi těžkých kovů tvoří výbušné citlivé soli, které jako v případě rtuti $[\text{Hg}^{2+}].[5\text{-nitrotetrazolát}]_2$ mají vlastnosti iniciátorů.

BT



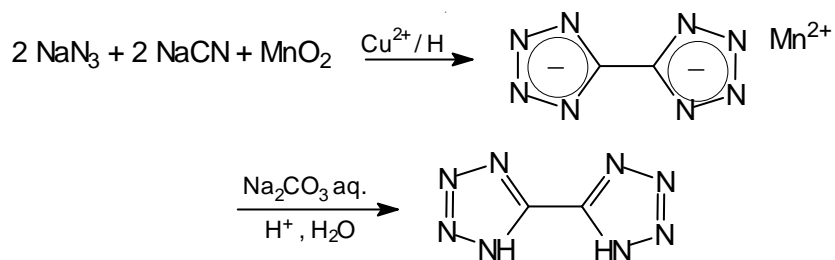
1H,1'H-5,5'-bitetrazol

CASN:	2783-98-4
Sumární vzorec:	$\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_8$
Molekulová hmotnost:	138,09
% N:	81

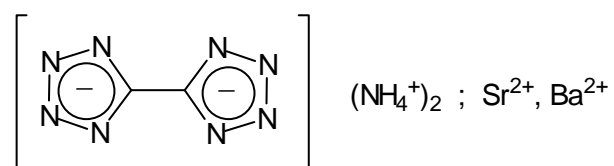
Fyzikální vlastnosti

Teplota tání:	257	[° C]
Hustota:	1,74	[g.cm ⁻³]
Slučovací entalpie:	532	[kJ.mol ⁻¹]

Syntéza

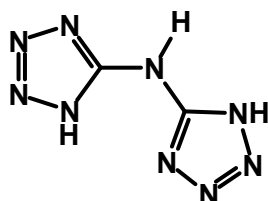


Obdobně jako AT a NT i BT snadno odštěpuje jeden nebo oba protony za vzniku



bitetrazolátových aniontů. Pro praktické užití má význam amonná sůl $[\text{NH}_4^+]_2.[5,5'\text{-bitetrazolát}]$ jako reaktivní náplň airbagů. Soli alkalických zemin Sr^{2+} a Ba^{2+} barví charakteristicky plamen a jako pro bezdýmá paliva je možné jejich využití v pyrotechnice.

BTA



N-(1*H*-tetrazol-5-yl)-1*H*-tetrazol-5-amin

CASN: 127661-01-2

Sumární vzorec: $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_9$

Molekulová hmotnost: 153,11

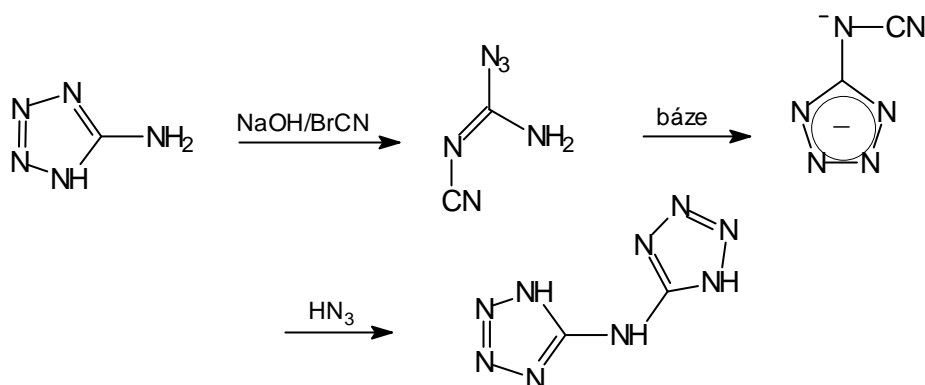
% N: 82

Fyzikální vlastnosti

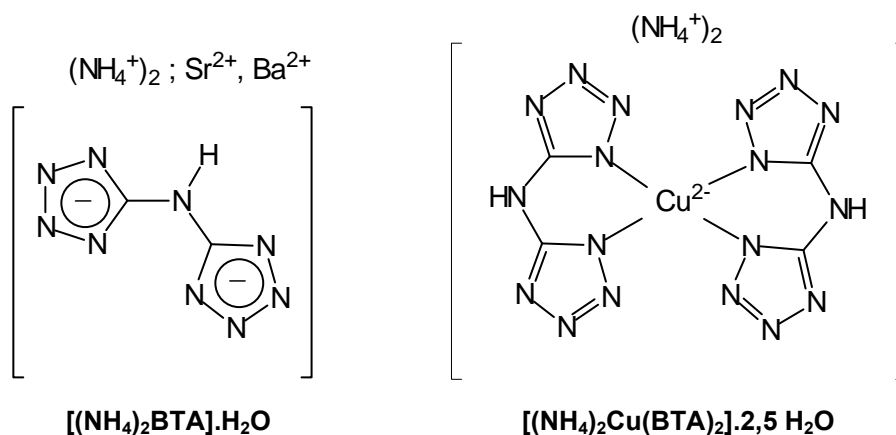
Hustota: 1,53 $[\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}]$

Slučovací entalpie: 524 $[\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}]$

Syntéza

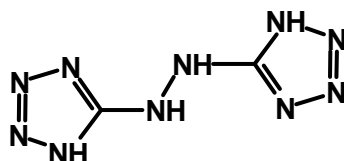


Acidobazické vlastnosti BTA umožňují deprotonaci jednoho nebo obou tetrazolových jader za vzniku bistetrazolátových aniontů. Amonné soli jsou potenciálními pyrotechnickými palivy podobně jako soli alkalických zemin a také Cu^{2+} , které hoří intenzivně zbarveným plamenem.



Zajímavé explosivní vlastnosti projevují Cu(II)-BTA komplexy se strukturou koordinačních sloučenin. Jejich příprava je jak laciná, tak jednoduchá a spočívá ve smísení vodných roztoků BTA, chloridu měďnatého CuCl_2 a amoniaku. Komplexy jsou málo citlivé, hoří jasným barevným plamenem a jsou navrhovány jako energetické komponenty pyrotechnických a raketových propelentů.

HBT



5,5'-hydrazin-1,2-diylbis(1*H*-tetrazol)

CASN: 74999-19-2

Sumární vzorec: $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_{10}$

Molekulová hmotnost: 168,12

% N: 83

Fyzikální vlastnosti

Teplota tání: 208 [° C]

Hustota: 1,841 [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]

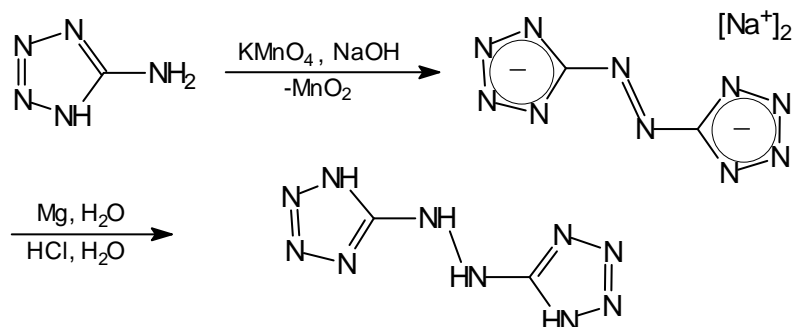
Slučovací entalpie: 414 [$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$]

Výbušnářské vlastnosti

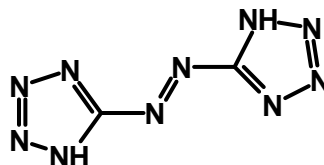
Detonační rychlost: 8523 [$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$]

Detonační tlak: 27,7 [GPa]

Syntéza



ABT



5,5'-(E)-diazene-1,2-bis(1H-tetrazol)

CASN: 1010188-77-8

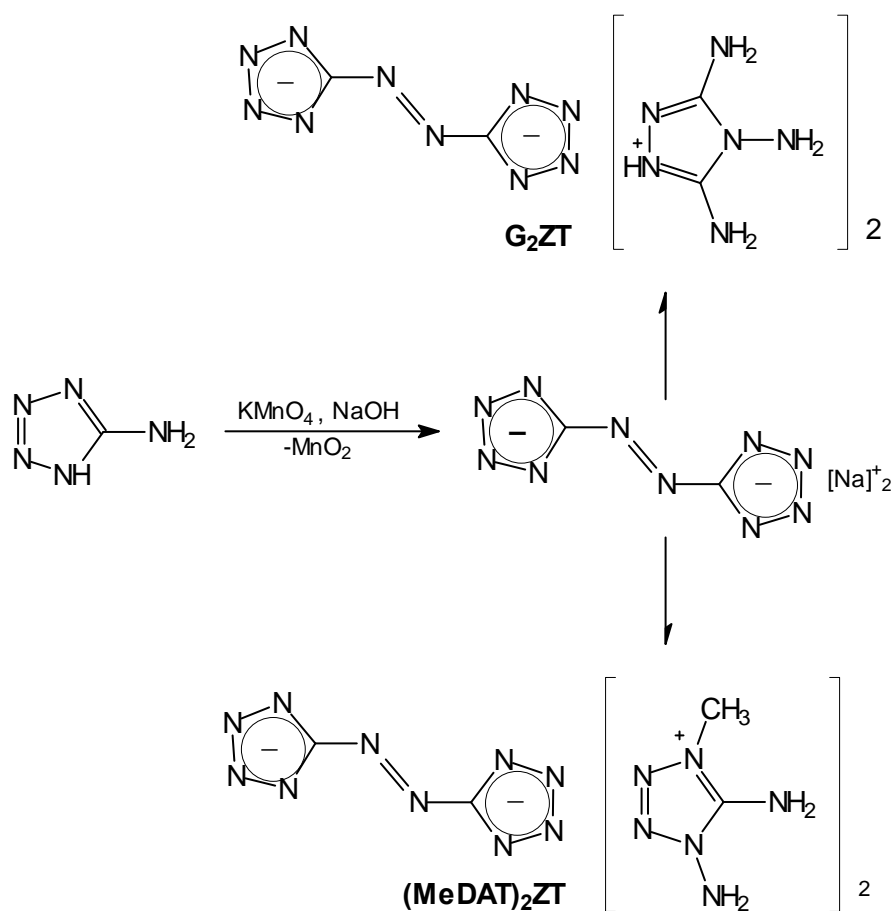
Sumární vzorec: $\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_{10}$

Molekulová hmotnost: 166,10

% N: 84

Syntéza

ABT vzniká jako meziprodukt **Na₂ZT** při syntéze HBT. Stále jsou soli mono- a di-deprotonizovaného ABT, zejména s s triazoliiovými a tetrazoliiovými kationty [42,43].



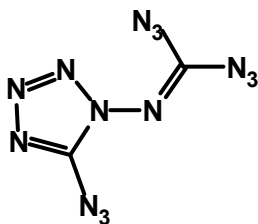
Bis(3,4,5-triamino-1,2,4-triazolium)-5,5'-azotetrazolát **G₂ZT** a bis[(1-methyl-4,5-diamino)-1,2,3,4-tetrazolium]-5,5'-azotetrazolát **(MeDAT)₂ZT** jsou podobně jako **HBT** výkonné HNEM s detonačními charakteristikami [42,43] uvedenými v Tabulce 3.3

Tabulka 3.3

Detonační charakteristiky HBT a azotetrazolátových solí [42,43]

HNEM	hustota ρ [g.cm ⁻³]	detonační tlak P [GPa]	detonační rychlost V_D [m.s ⁻¹]
HBT	1,841	27,7	8523
G₂ZT	1,708	19,9	7683
(MeDAT)₂ZT	1,427	21,1	7977

DCAZ



(5-azido-1*H*-tetrazol-1-yl)karbonimidoyldiazid [40]

CASN: -
Sumární vzorec: C_2HN_{14}
Molekulová hmotnost: 220,12
% N: **89**

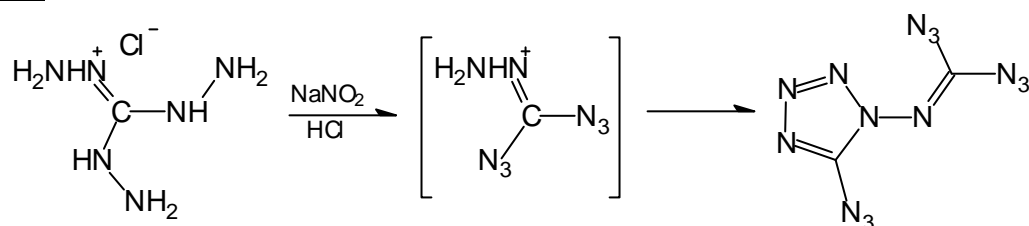
Fyzikální vlastnosti

Teplota tání: 77 [° C]
Hustota: 1,72 [g.cm⁻³]

Výbušnářské vlastnosti

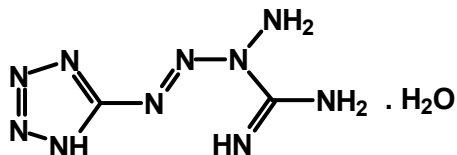
Citlivost k nárazu: < 1 [J] (azid olovnatý 3-5 J)

Syntéza



DCAZ představuje HNEM s nejvyšším obsahem dusíku (89 %), který byl doposud připraven. Jako všechny další azidotetrazoly je však extrémně citlivou třaskavinou a jeho praktické uplatnění je vyloučeno [40].

TETRAZEN



(3*E*)-4-(1*H*-tetrazol-5-yl)tetraz-3-en-2-karboximidamid

CASN: 776249-85-5
Sumární vzorec: $C_2H_6N_{10}$
Molekulová hmotnost: 170,14
% N: 82

Fyzikální vlastnosti

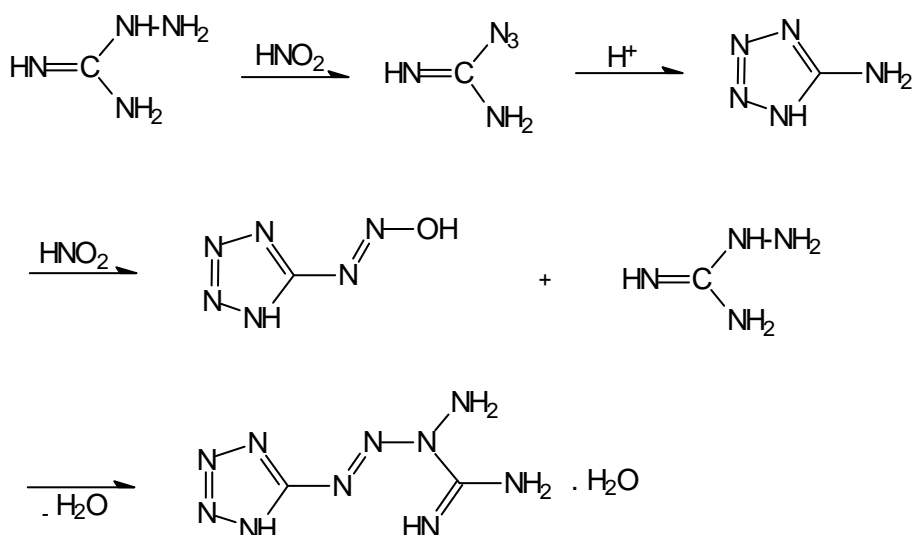
Teplota tání: 140-50 [° C]

Hustota: 1,7 [g.cm⁻³]
 Slučovací entalpie: 189 [kJ.mol⁻¹]

Výbušinářské vlastnosti

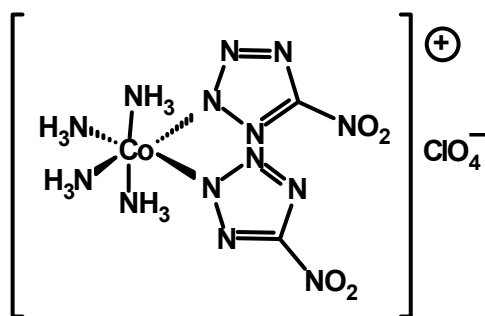
Citlivost k nárazu: 7 [h_{50%}, cm]

Syntéza



Tetrazen byl prvním HNEM zavedeným do praxe jako primární výbušina v roce 1928 (viz Kapitola 1). Iniciační schopnost Tetrazenu je nízká a proto byl používán ve směsi se styfnátem olovnatým v zážehových složích elektrických pilulí a v zápalkách, kde jeho přídavek pouhá 2 % zvyšuje citlivost příslušných směsí k nárazu a tření, takže se dosáhne rovnoměrnější iniciace nápicchem [7].

BNCP



chloristan *cis*-bis(nitro-2*H*-terazolato-*N*²)tetraaminokobaltitý

CASN: 117412-28-9
 Sumární vzorec: C₂H₁₂CoN₁₄O₄ . ClO₄
 Molekulová hmotnost: 452,58
 % N: 43

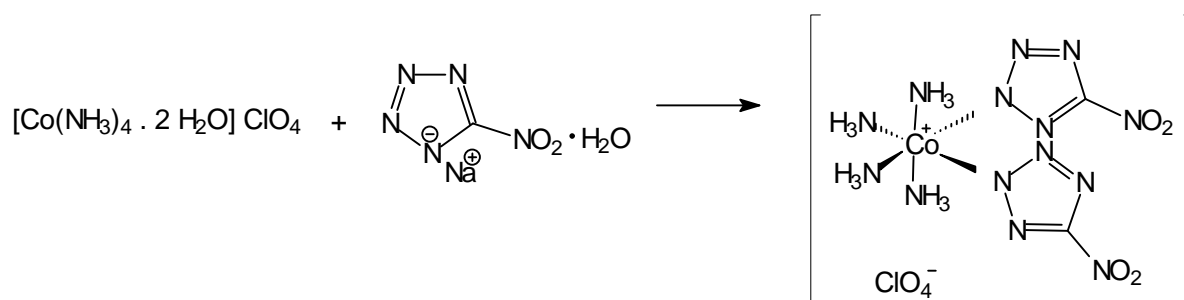
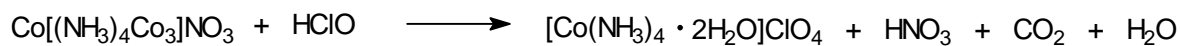
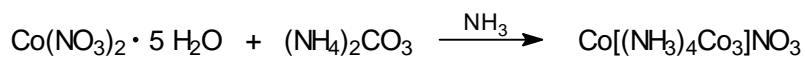
Fyzikální vlastnosti

Teplota tání: 269 [° C]
 Hustota: 1,97 [g.cm⁻³]

Výbušinářské vlastnosti

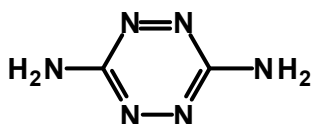
Detonační rychlost: 8100 [m.s⁻¹]

Syntéza



BNCP je intenzivně studován s perspektivou ne-olovnaté primární výbušiny s ohledem na jeho dostatečnou iniciační schopnost (100 mg pro RDX) [7].

DATZ



1,2,4,5-tetrazin-3,6-diamin

CASN: 19617-90-4

Sumární vzorec: C₂H₄N₆

Molekulová hmotnost: 112,09

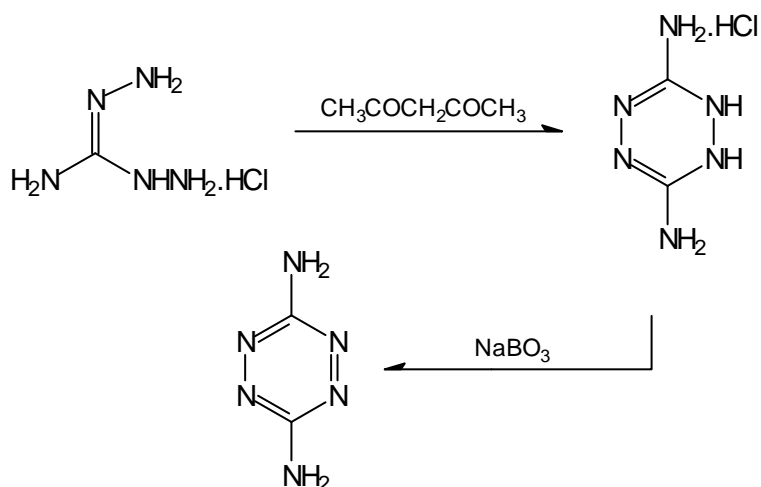
% N: 75

Fyzikální vlastnosti

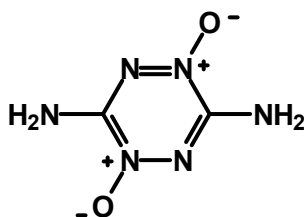
Teplota tání: 360 [° C]

Slučovací entalpie: 298 [kJ.mol⁻¹]

Syntéza



DATO (LAX – 112)



1,2,4,5-tetrazin-3,6-diamin-1,4-dioxid

CASN: 153757-93-8

Sumární vzorec: $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_6\text{O}_2$

Molekulová hmotnost: 144,09

% N: 58

Fyzikální vlastnosti

Teplota tání: 266 [° C]

Hustota: 1,86 [g.cm⁻³]

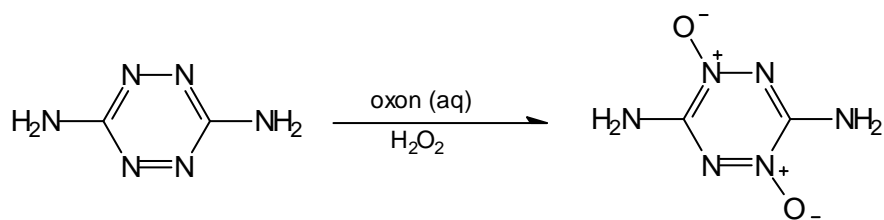
Slučovací entalpie: 164 [kJ.mol⁻¹]

Výbušinářské vlastnosti

Detonační rychlost: 8780 [m.s⁻¹]

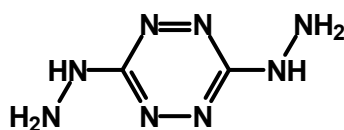
Citlivost k nárazu: 179 [$h_{50\%}$, cm]

Syntéza



LAX-112 je výkonná trhavina (vysoká hustota, vysoká detonační rychlost), která je velmi málo citlivá k mechanickým podnětům a je navíc termicky stabilní. Je reálná naděje zavést LAX-112 jako necitlivou výbušinu pro LOVA munici.

DHT



3,6-bis(hydrazino)-1,2,4,5-tetrazin

CASN: 5940-53-4

Sumární vzorec: $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_8$

Molekulová hmotnost: 142,12

% N: 79

Fyzikální vlastnosti

Teplota tání: 150 $^{\circ}\text{C}$

Hustota: 1,61 $[\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}]$

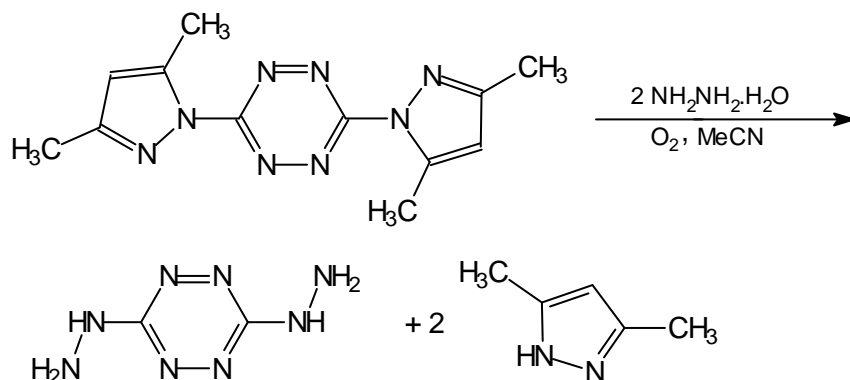
Slučovací entalpie: 536 $[\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}]$

Výbušinářské vlastnosti

Detonační rychlost: $[\text{m}\cdot\text{s}^{-1}]$

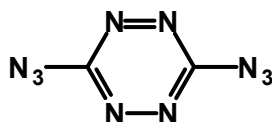
Citlivost k nárazu: $[h_{50\%}, \text{cm}]$

Syntéza



DHT je jedním z nejdéle zkoumaných HNEM a je navrhován jako energetické palivo v raketových propelentech. Ve směsi s AP a malým přídavkem barvicí složky, např. $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, vznikají barevně pyrotechnické slože, které nepotřebují další pojídlo.

DAZT



3,6-diazido-1,2,4,5-tetrazin [44]

CASN: 5940-58-9

Sumární vzorec: C_2N_{10}

Molekulová hmotnost: 164,09

% N: 85

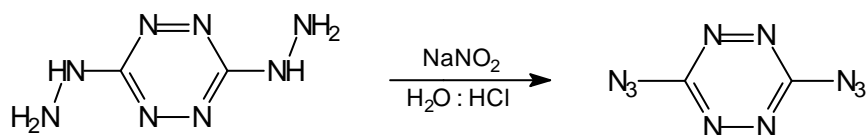
Fyzikální vlastnosti

Slučovací entalpie: 1100 $[\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}]$

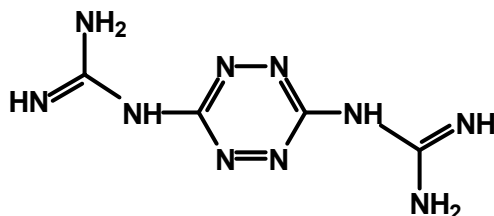
Výbušinářské vlastnosti

DAZT je extrémně citlivý na mechanické podněty a elektrickou jiskru. Uchovávání je nejbezpečnější v roztoku.

Syntéza



BGT



N,N'' -(1,2,4,5-tetrazin-3,6-diyl)diguanidin

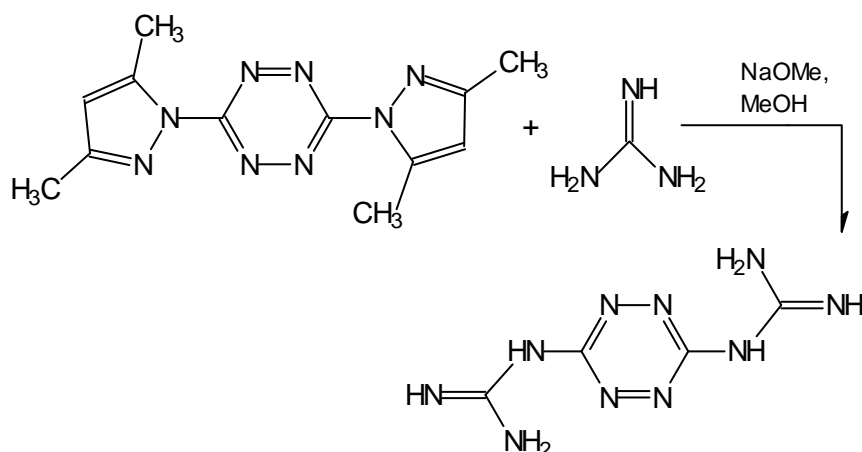
CASN: 757961-08-3

Sumární vzorec: $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_{10}$

Molekulová hmotnost: 196,17

% N: 71

Syntéza



BGT byl studován ve formě solí s anorganickými kyselinami, které vykazují výrazné výbušnářské vlastnosti [45].

BGT diperchlorát [BGT.2 HClO₄]

Fyzikální vlastnosti

Teplota tání:	265	[° C]
Hustota:	1,90	[g.cm ⁻³]
Slučovací entalpie:	-125	[kJ.mol ⁻¹]

Výbušnářské vlastnosti

Detonační rychlost:	8070	[m.s ⁻¹]
Citlivost k nárazu:	24	[h _{50%} , cm]

BGT dinitrát [BGT.2 HNO₃]

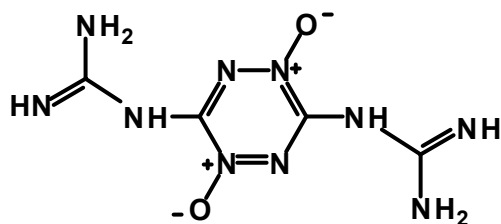
Fyzikální vlastnosti

Teplota tání:	226	[° C]
Hustota:	1,72	[g.cm ⁻³]
Slučovací entalpie:	-255	[kJ.mol ⁻¹]

Výbušnářské vlastnosti

Detonační rychlost:	7310	[m.s ⁻¹]
Citlivost k nárazu:	116	[h _{50%} , cm]

BGTO



N,N''-(1,2,4,5-tetrazin-3,6-diyl)diguandine-1,4-dioxid

CASN:	757961-12-9
Sumární vzorec:	C ₄ H ₈ N ₁₀ O ₂
Molekulová hmotnost:	228,17
% N:	61

BGTO byl studován ve formě solí s anorganickými kyselinami, které vykazují výrazné výbušinářské vlastnosti [45].

BGTO diperchlorát [BGTO.2 HClO₄]

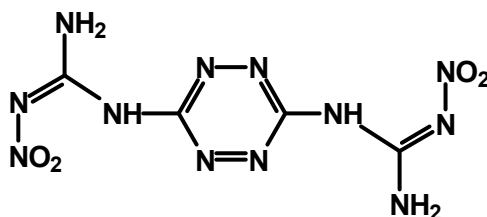
Fyzikální vlastnosti

Teplota tání:	196	[° C]
Hustota:	1,94	[g.cm ⁻³]
Slučovací entalpie:	-250	[kJ.mol ⁻¹]

Výbušinářské vlastnosti

Detonační rychlost:	7850	[m.s ⁻¹]
Citlivost k nárazu:	15	[h _{50%} , cm]

BNGT



N,N''-1,2,4,5-tetrazin-3,6-diylbis(*N'*-nitroguanidin)

CASN:	756482-91-4
Sumární vzorec:	C ₄ H ₆ N ₁₂ O ₄
Molekulová hmotnost:	286,17
% N:	59

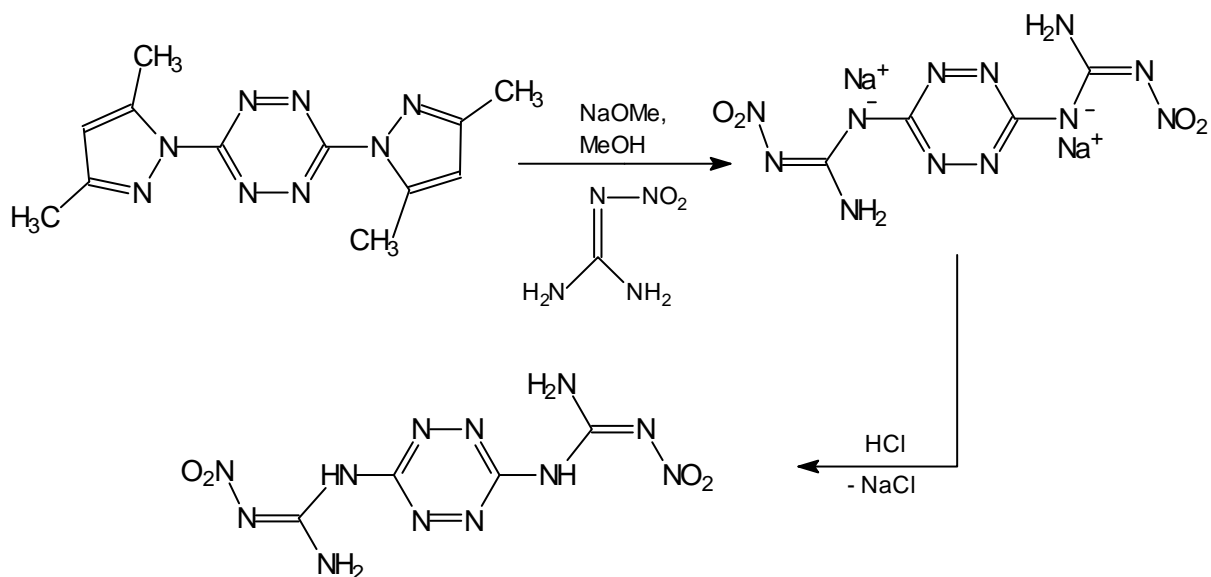
Fyzikální vlastnosti

Teplota tání:	228	[° C]
Hustota:	1,70	[g.cm ⁻³]

Výbušinářské vlastnosti

Detonační rychlost:	7840	[m.s ⁻¹]
Citlivost k nárazu:	65	[h _{50%} , cm]

Syntéza



BNGT byl studován ve formě solí s organickými zásadami, které vykazují výrazné výbušnářské vlastnosti [46].

BNGT. 2 [triaminogaunidin] (TAGzT)

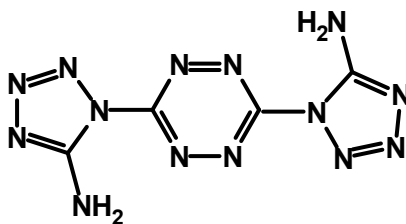
Fyzikální vlastnosti

Teplota tání:	166	[° C]
Hustota:	1,70	[g.cm ⁻³]

Výbušnářské vlastnosti

Detonační rychlost:	9050	[m.s ⁻¹]
Citlivost k nárazu:	114	[h _{50%} , cm]

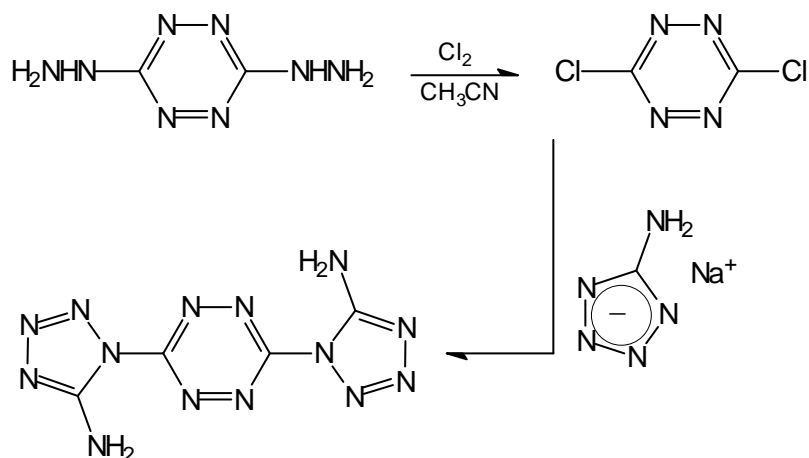
BATTz



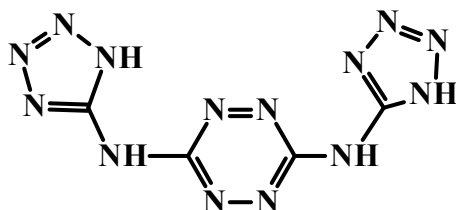
1,1'-(1,2,4,5-tetrazin-3,6-diyl)bis(1H-tetrazol-5-amin)

CASN:	725724-35-6
Sumární vzorec:	C ₄ H ₄ N ₁₄
Molekulová hmotnost:	248,17
% N:	79

Syntéza



BTATz



***N,N'*-di(1*H*-tetrazol-5-yl)-1,2,4,5-tetrazine-3,6-diamin**

CASN: 254879-86-2

Sumární vzorec: $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_{14}$

Molekulová hmotnost: 248,17

% N: 79

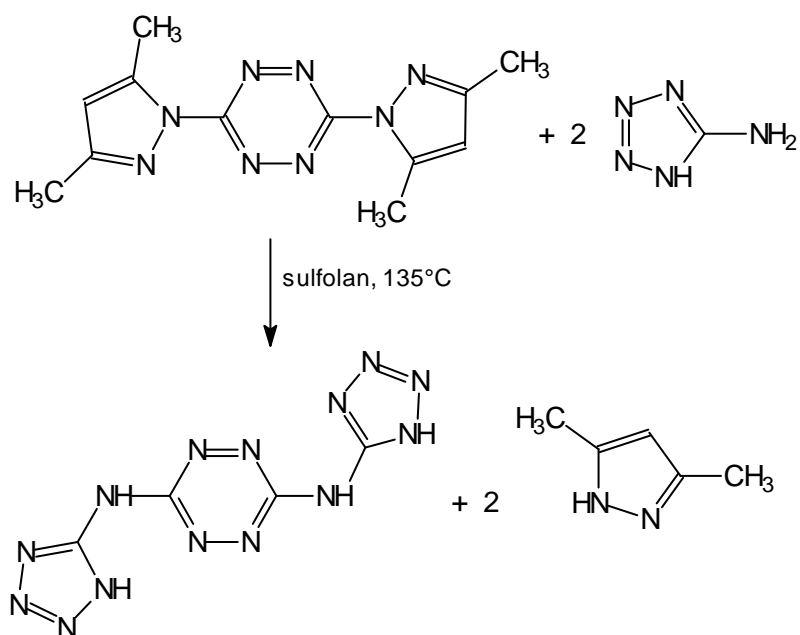
Fyzikální vlastnosti

Teplota tání: 264 [$^{\circ}\text{C}$]

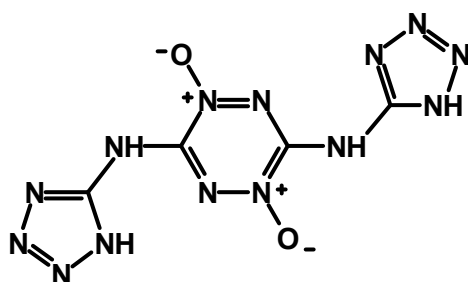
Hustota: 1,76 [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]

Slučovací entalpie: 883 [$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$]

Syntéza



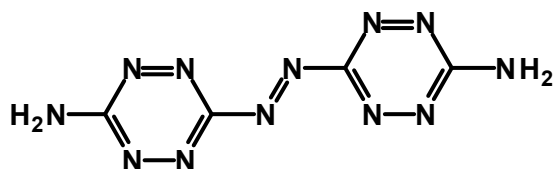
BTATO



N,N'-di(1*H*-tetrazol-5-yl)-1,2,4,5-tetrazin-3,6-diamin-1,4-dioxid

CASN: 757961-16-3
Sumární vzorec: $C_4H_4N_{14}O_2$
Molekulová hmotnost: 280,17
% N: 70

DAAT



6,6'-(*E*)-diazene-1,2-diylbis(1,2,4,5-tetrazin-3-amin) [21-23,45]

CASN: 303749-95-3
Sumární vzorec: $C_4H_4N_{12}$

Molekulová hmotnost: 220,16

% N: 76

Fyzikální vlastnosti

Teplota tání: 252 [° C]

Hustota: 1,84 [g.cm⁻³]

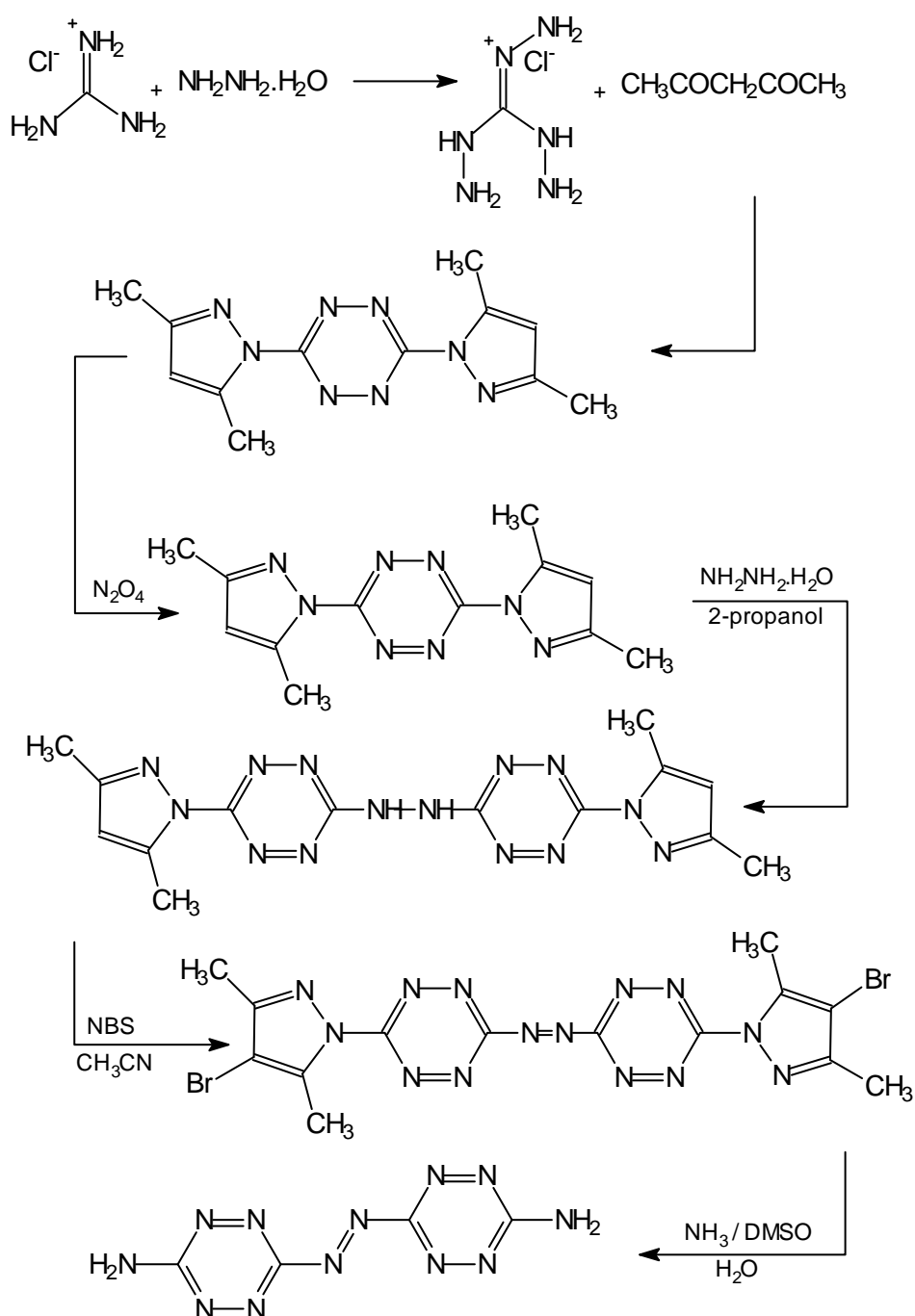
Slučovací entalpie: **1035** [kJ.mol⁻¹]

Výbušinářské vlastnosti

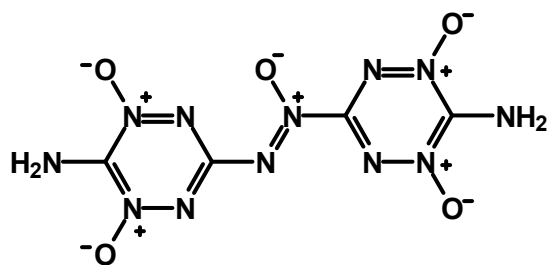
Detonační rychlost: 7400 [m.s⁻¹]

Citlivost k nárazu: 71 [*h*_{50%}, cm]

Syntéza



DAATO



6-[(6-amino-1,5-dioxo-1,2,4,5-tetrazin-3-yl)-*NNO*-azoxy]-1,2,4,5-tetrazin-3-amine-2,4-dioxid

CASN: 757961-17-4

Sumární vzorec: $C_4H_4N_{12}O_5$

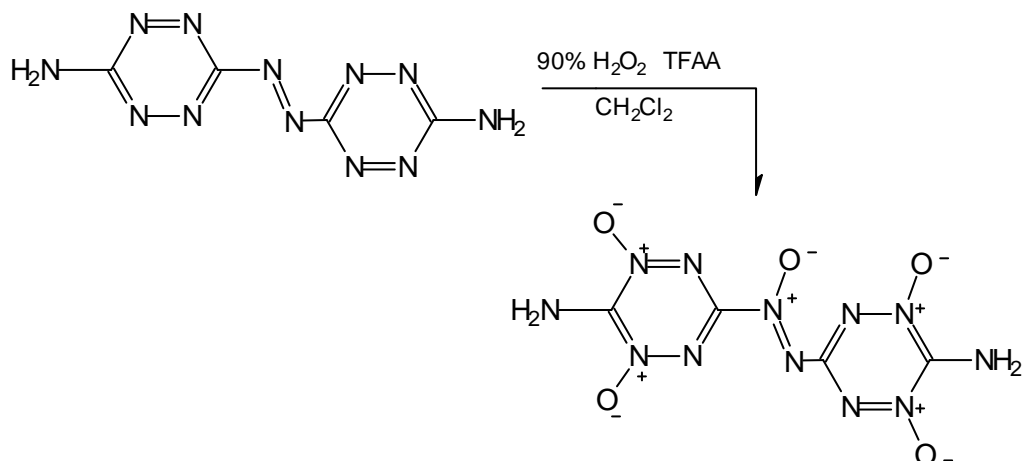
Molekulová hmotnost: 300,152

% N: 56

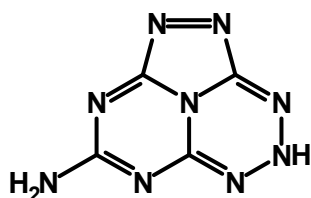
Fyzikální vlastnosti

Hustota: 1,88 g.cm⁻³]

Syntéza



TATTz



4*H*-1,2,3,4,5,6,8,8*b*-oktaazaacenaftýlen-7-amin

CASN: 485318-10-3

Sumární vzorec: $C_4H_3N_9$

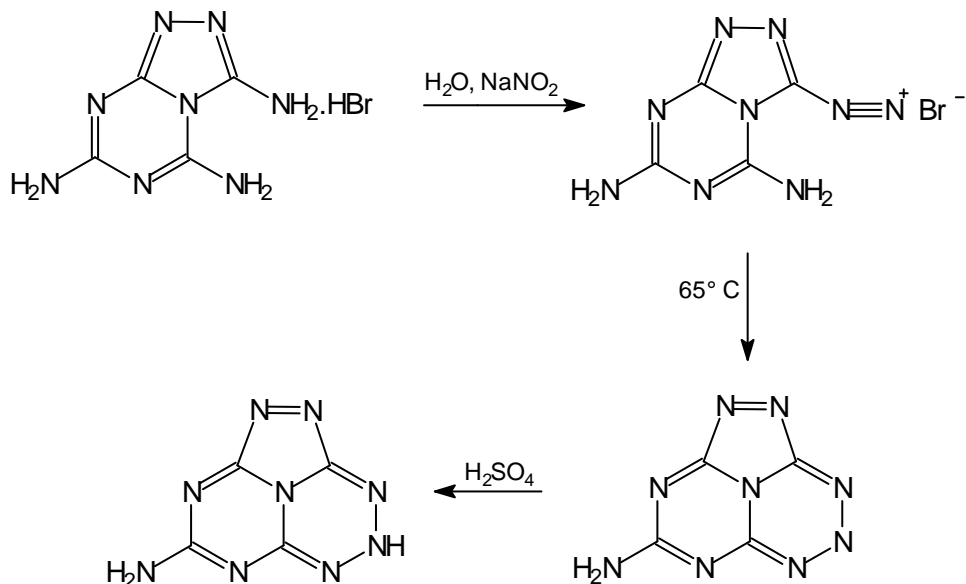
Molekulová hmotnost: 177,13

% N: 71

Fyzikální vlastnosti

Teplota tání:	215	[° C]
Hustota:	1,77	[g.cm ⁻³]

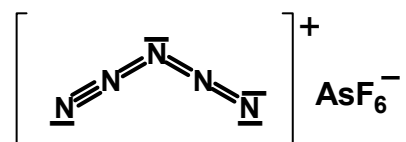
Syntéza



3.2.5 Polydusíkaté energetické materiály (PNEM)

V kapitole 3.1 byla nastíněna základní problematika chemie a výbušinářských vlastností ryze polydusíkatých energetických materiálů (PNEM). V Tabulce 3.1 jsou uvedeny vazebné energie mezi atomy dusíku. Důsledky velkého rozdílu vazebných energií $\text{N}=\text{N}$ a $\text{N}\equiv\text{N}$ vazeb vedou k vysokým hodnotám slučovací entalpie a v konečném důsledku i výbuchových tepel. Teoretické detonační charakteristiky jsou uvedeny v Tabulce 3.2 a je zřejmé, že PNEM představují kvalitativní zvýšení explozivních vlastností energetických materiálů. Realita je však taková, že v současnosti byl připraven pouze iontový derivát $[\text{N}_5^+][\text{AsF}_6^-]$ [24,28] a ostatní dusíkaté polycykly jsou jen virtuálními sloučeninami.

N5AsF6



hexafluoroarzeničnan pentanitrogenia

CASN:	236412-65-0
Sumární vzorec:	N_5AsF_6
Molekulová hmotnost:	258,95
% N:	29

pentazolový kation $[N_5]^+$

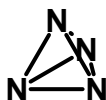
Fyzikální vlastnosti

Hustota:	1,85	$[g \cdot cm^{-3}]$
Slučovací entalpie:	1464	$[kJ \cdot mol^{-1}]$

Výbušinářské vlastnosti

Detonační rychlost:	12510	$[m \cdot s^{-1}]$
---------------------	-------	--------------------

N4



tricyklo[1.1.0.0^{2,4}]tetraazan

CASN:	12596-63-3
Sumární vzorec:	N_4
Molekulová hmotnost:	56,03
% N:	100

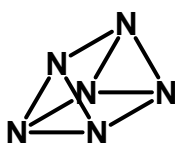
Fyzikální vlastnosti

Hustota:	1,75	$[g \cdot cm^{-3}]$
Slučovací entalpie:	1124	$[kJ \cdot mol^{-1}]$

Výbušinářské vlastnosti

Detonační rychlost:	13240	$[m \cdot s^{-1}]$
---------------------	-------	--------------------

N6



tetracyklo[2.2.0.0^{2,6}.0^{3,5}]hexaazan

CASN:	116688-87-0
Sumární vzorec:	N_6
Molekulová hmotnost:	84,04
% N:	100

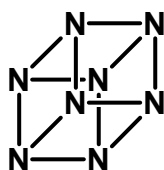
Fyzikální vlastnosti

Hustota:	1,97	$[g \cdot cm^{-3}]$
Slučovací entalpie:	1445	$[kJ \cdot mol^{-1}]$

Výbušinářské vlastnosti

Detonační rychlost:	14040	$[m \cdot s^{-1}]$
---------------------	-------	--------------------

N8



pentacyclo[4.2.0.0^{2,5}.0^{3,8}.0^{4,7}]oktaazan

CASN: 78998-15-9

Sumární vzorec: N₈

Molekulová hmotnost: 112,05

% N: 100

Fyzikální vlastnosti

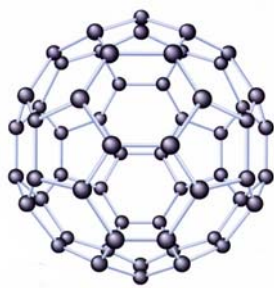
Hustota: 2,15 [g.cm⁻³]

Slučovací entalpie: 1702 [kJ.mol⁻¹]

Výbušinářské vlastnosti

Detonační rychlost: 14860 [m.s⁻¹]

N60



hexakontaazalfulleren

CASN: 165679-77-6

Sumární vzorec: N₆₀

Molekulová hmotnost: 840,50

% N: 100

Fyzikální vlastnosti

Hustota: 2,67 [g.cm⁻³]

Slučovací entalpie: 2284 [kJ.mol⁻¹]

Výbušinářské vlastnosti

Detonační rychlost: 17310 [m.s⁻¹]

3.3 Termodynamické vlastnosti energetických materiálů

Hledání nových energetických materiálů s daným výkonem, citlivostí a fyzikálními vlastnostmi je velkou výzvou chemického průmyslu. V praxi jsou nové EM často navrhovány modifikací známých látek s vyššími hustotami, které slouží jako explosoforní modelové skupiny. Požadované vlastnosti zahrnují zejména vysokou detonační rychlost a sníženou citlivost k různým iniciačním podnětům.

Vývoj a syntéza nových EM je současně spojena s rozvojem teoretických metod, které slouží jednak k systematickému popisu vztahů mezi strukturou a detonačními parametry stávajících EM, tak rozvoji vědecky podložených návrhů budoucích struktur EM s požadovanými vlastnostmi [47].

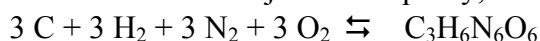
EM se rozkládají, vzněcují a explodují působením tepla nebo mechanického podnětu. Pro posouzení potenciálního využití EM jako výbušnin v praxi je nutná znalost jejich základních termodynamických vlastností, mezi které patří

- slučovací entalpie
- detonační entalpie
- výbuchové teplo
- detonační rychlost

a v případě propelentů také specifický impulz. Dalšími termodynamickými parametry jsou teplota výbuchu a objem výbuchových plynů.

3.3.1 Slučovací entalpie

Klíčový význam při popisu termodynamických vlastností EM má energie, která se uvolňuje při výbuchovém procesu. K jejímu určení je nutná znalost slučovací entalpie v plynné fázi ΔH_f° , která je mírou energetického obsahu sloučeniny [48]. Jako příklad můžeme uvažovat molekulu RDX, která má sumární vzorec $C_3H_6N_6O_6$. Reakci sloučení jednotlivých prvků do molekuly RDX vyjadřuje slučovací entalpie ΔH_f° a zpětná reakce, vedoucí k rozkladu RDX na jednotlivé prvky, se nazývá atomizační entalpie ΔH_{at}°



Slučovací entalpie není přímo experimentálně dostupná a obvykle se nepřímou vypočítává ze strukturních parametrů sloučenin pomocí metod, uvedených v odstavci 3.4.

3.3.2 Detonační entalpie

Detonační entalpii ΔH_D° je možné získat jako rozdíl sumy slučovacích entalpií výbušných produktů a sumy slučovacích entalpií výbušných komponent podle rovnice (3.1)

$$\Delta H_D^\circ = \sum \Delta H_f^\circ (\text{produkty}) - \sum \Delta H_f^\circ (\text{výbušné komponenty}) \quad (3.1)$$

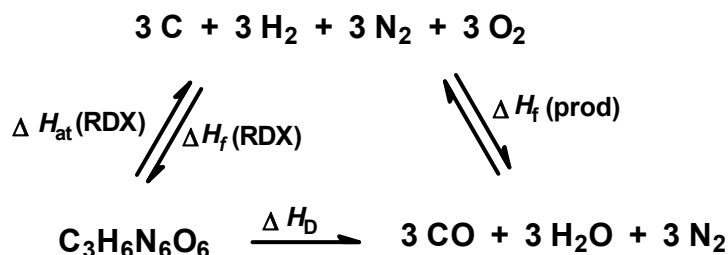
Vypočtené hodnoty ΔH_D° v $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ neodpovídají přesně experimentálním hodnotám, protože nejsou brány do úvahy konkrétní podmínky výbušné přeměny jako hustota, teplota, tlak atd.[2].

3.3.3 Výbuchové teplo

Více praktické je udávat detonační entalpii ΔH_D° na jednotku hmotnosti, tj. v $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$. Tato veličina se nazývá výbuchové teplo Q a lze ji získat pomocí rovnice (3.2)

$$Q = (\Delta H_D^\circ \times 1000) / M \quad (3.2)$$

Výpočet detonační entalpie a výbuchového tepla lze ilustrovat na příkladě výbušného rozkladu RDX. Pomocí Hessova zákona lze sestavit hypotetické reakční schéma



kde $\Delta H_{\text{at}}^\circ(\text{RDX})$ je atomizační entalpie RDX, který se během výbuchu rozloží na jednotlivé prvky a ty se následně sloučí na výbuchové produkty $\Delta H_f^\circ(\text{prod})$. Současně platí, že slučovací entalpie $\Delta H_f^\circ(\text{RDX})$ je rovna obrácené hodnotě $\Delta H_{\text{at}}^\circ(\text{RDX})$. Tak lze sestavit rovnici pro výpočet detonační entalpie a výbuchového tepla RDX ve tvaru rovnic (3.3) – (3.5)

$$\Delta H_D^\circ(\text{RDX}) = \sum \Delta H_f^\circ(\text{prod}) - \sum \Delta H_f^\circ(\text{RDX}) \quad (3.3)$$

$$\Delta H_D^\circ(\text{RDX}) = [3 \times \Delta H_f^\circ(\text{CO}) + 3 \times \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O})_{(\text{g})}] - \Delta H_f^\circ(\text{RDX}) \quad (3.4)$$

$$Q = [\Delta H_D^\circ(\text{RDX}) \times 1000] / 222 \quad (3.5)$$

3.3.4 Detonační rychlost

Detonační rychlost V_D pro CHNO výbušiny lze vypočítat podle Chapman-Jouguetova vztahu Stineho metodou na základě znalosti chemického složení, hustoty a slučovací entalpie podle rovnice (3.6)

$$V_D = V_0 + \rho (c_1 n_C + c_2 n_N + c_3 n_O + c_4 n_H + c_5 \Delta H_f^\circ) / M \quad (3.6)$$

kde V_0 odpovídá charakteristické detonační rychlosti standardu [$3,69 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$], c_i jsou konstanty ($c_1 = -13,85$; $c_2 = 37,74$; $c_3 = 68,11$; $c_4 = 3,95$; $c_5 = 0,1653$), ρ je hustota v $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$, n_C , n_N , n_O a n_H jsou počty atomů C, N, O a H, M je molekulová hmotnost a ΔH_f° je slučovací entalpie v $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ [49]

Hustoty ρ energetických materiálů se s dostatečnou přesností získají jako podíl molekulové hmotnosti a příslušného molárního objemu $\rho = M / V_{\text{mol}}$ [49].

3.4 Metody výpočtu slučovacích entalpií

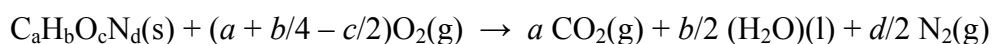
Slučovací entalpie chemických sloučenin nejsou experimentálně dostupné a proto je třeba použít nepřímých metod výpočtů, využívajících strukturních odlišností jednotlivých molekul.

3.4.1 Metoda aditivity skupin

Metoda aditivity skupin byla úspěšně aplikována při určení slučovacích entalpií a tepelných kapacit ideálních plynů a kapalin. Experimentálně byla potvrzena teorie, že termodynamické vlastnosti jsou aditivní a slučovací entalpii je možné určit s přesností $\pm 12 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Slučovací entalpii je tedy možné získávat přímo metodou skupinové aditivity. Konkrétně lze ilustrovat tento postup na výpočtu slučovací entalpie nitrobenzenu, kde ($C_B\text{-NO}_2$) a ($C_B\text{-H}$) jsou skupinové inkrementy benzenové molekuly [47]

$$\Delta H_f^\circ (\text{NB}) = 1 (C_B\text{-NO}_2) + 5 (C_B\text{-H})$$

Alternativní kalorimetrická metoda určování slučovacích entalpií z experimentálních spalných tepel je založena na předpokladu platnosti idealizované rovnice spalovací reakce



Standardní spalovací entalpie výbušiny v cal.mol^{-1} se získá touto metodou pomocí vztahu

$$\Delta H_c = \Delta E_c + 592,47 (d/2 - b/4 + c/2)$$

kde ΔE_c° která by se uvolnila při spálení zbytkového CO v kalorimetrické bombě a b, c, d odpovídají atomovým indexům v sumárním vzorci. Konečně slučovací entalpie byla vypočtena za použití následující rovnice a experimentálních hodnot ΔH_f° pro $\text{CO}_2(\text{g})$ a $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$:

$$\Delta H_f^\circ = a \Delta H_f^\circ (\text{CO}_2, \text{g}) + b/2 \Delta H_f^\circ (\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - \Delta H_c$$

3.4.2 Kvantově-chemický přístup

Výpočty slučovacích entalpií na semiempirické úrovni metodami AM1 a PM3 poskytují dostatečně kvalitní odhady, použitelné pro základní charakterizaci energetických materiálů. Přesnější výsledky je možné dosáhnout kombinací PM3 metody s DFT rovnovážnými geometriemi, např. PM3//B3LYP/6-31G(d,p) [47].

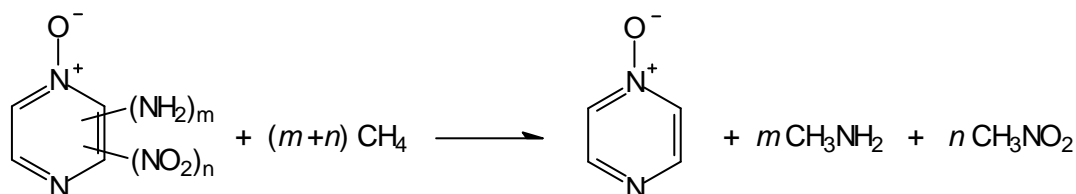
Na *ab initio* HF úrovni a a pomocí DFT metod typu B3LYP/6-31G(d,p) lze získat slučovací entalpie v plynném stavu pomocí vypočtených celkových elektronových energií molekul E_j a odpovídajících energií nulového bodu ZPE_j podle rovnice (3.7)

$$\Delta H_f^\circ = 2625,47 \times (E_j + \text{ZPE}_j + T_{\text{kor}} + \sum \alpha_i c_i^*) \quad (3.7)$$

kde α_i je počet atomů i v molekule j , c_i^* je atomová korekce pro atom i a T_{kor} představuje termickou korekci. Metoda byla sestavena na základě přesných experimentálních slučovacích

entalpiích 28 energetických materiálů, přičemž směrodatná odchylka vypočtených ΔH_f° byla menší než 4 kJ.mol⁻¹ [50].

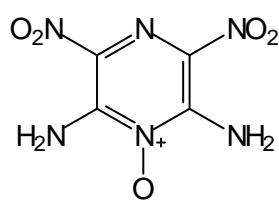
Alternativní postup výpočtu slučovacích entalpií ΔH_f° v plynném stavu je založen na využití isodesmických vztahů [48,50-52]. Koncepce výpočtu ΔH_f° z reakcí separace vazeb (bond separation reactions), charakterizovaných energií ΔE_{BSR} , vede v případě dusíkatých heterocyklických sloučenin, představujících základní strukturní jednotky HNEM, k návrhu isodesmických reakcí typu



Energii separace vazeb ΔE_{BSR} lze pak využít k výpočtu ΔH_f° polyaminonitropyrazin-1-oxidů při znalosti experimentálních hodnot ΔH_f° všech zbývajících nízkomolekulárních komponent reakce:

$$\Delta H_f^\circ (\text{polyaminonitropyrazin-1-oxid}) = -\Delta E_{BSR} - \Delta H_f^\circ (m+n) \text{CH}_4 + \Delta H_f^\circ (\text{pyrazin-1-oxid}) + \Delta H_f^\circ m (\text{CH}_3\text{NH}_2) + \Delta H_f^\circ n (\text{CH}_3\text{NO}_2)$$

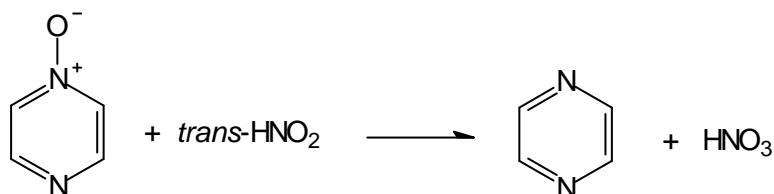
Na úrovni DFT metody B3LYP/6-31++G(d,p) byla vypočtena slučovací entalpie a hustota perspektivní HEHD výbušiny LLM-105 [49]. Hodnoty $\Delta H_f^\circ = 171,7$ kJ.mol⁻¹



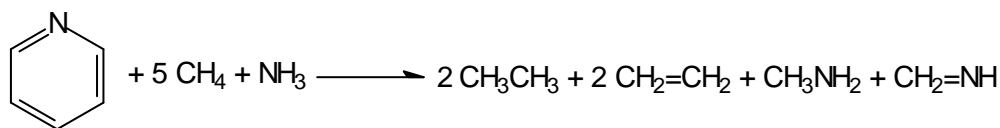
LLM-105

a hustoty $\rho = 1,90$ g.cm⁻³ (která je velmi blízká experimentální hodnotě 1,918 g.cm³), poskytly detonační rychlost $V_D = 8,58$ km.s⁻¹, svědčící o velkém explosivním potenciálu LLM-105, který je v současnosti intenzivně studován [9-14].

Výše uvedená energii separace vazeb ΔE_{BSR} neřeší možnost přímého výpočtu ΔH_f° pyrazin-1-oxidu a jejíž hodnota byla vypočtena pomocí sporné isodesmické reakce [49]



Překlenout podobná omezení ve výpočtu slučovacích entalpií heterocyklických sloučenin mohou alternativní konstrukce isodesmických reakcí, vedoucích k rozkladu heterocyklické aromatických sloučeniny na nízkomolekulární fragmenty [51]:

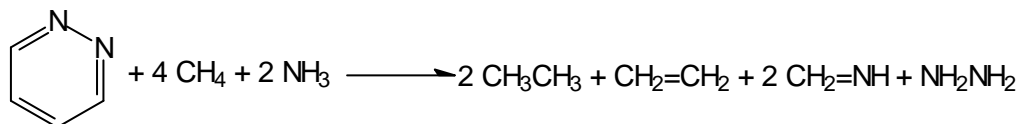


Energii separace vazeb ΔE_{BSR} vede k výpočtu ΔH_f° pyridinu při znalosti experimentálních hodnot ΔH_f° všech zbývajících nízkomolekulárních komponent reakce:

$$\Delta H_f^\circ (\text{pyridin}) = -\Delta E_{\text{BSR}} - \Delta H_f^\circ (5 \text{ CH}_4) - \Delta H_f^\circ (\text{NH}_3) + \Delta H_f^\circ (2 \text{ CH}_3\text{CH}_3) + \Delta H_f^\circ (2 \text{ CH}_2\text{CH}_2) + \Delta H_f^\circ (\text{CH}_2\text{NH}) + \Delta H_f^\circ (\text{CH}_3\text{NH}_2)$$

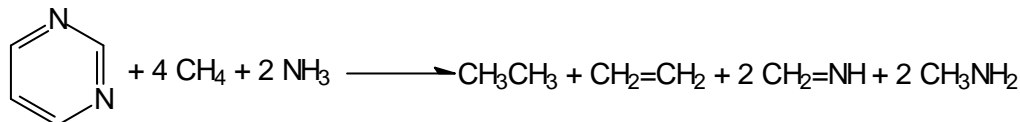
V případě vyšších dusíkatých heterocyklických aromatických sloučenin – diazinů – lze sestavit obdobné isodesmické rovnice použitelné pro výpočet ΔH_f° .

1,2-Diazin



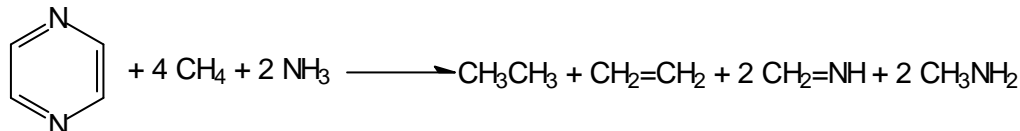
$$\Delta H_f^\circ (12\text{-DA}) = -\Delta E_{\text{BSR}} - \Delta H_f^\circ (4 \text{ CH}_4) - \Delta H_f^\circ (2 \text{ NH}_3) + \Delta H_f^\circ (2 \text{ CH}_3\text{CH}_3) + \Delta H_f^\circ (\text{CH}_2\text{CH}_2) + \Delta H_f^\circ (2 \text{ CH}_2\text{NH}) + \Delta H_f^\circ (\text{NH}_2\text{NH}_2)$$

1,3-Diazin



$$\Delta H_f^\circ (13\text{-DA}) = -\Delta E_{\text{BSR}} - \Delta H_f^\circ (4 \text{ CH}_4) - \Delta H_f^\circ (2 \text{ NH}_3) + \Delta H_f^\circ (\text{CH}_3\text{CH}_3) + \Delta H_f^\circ (\text{CH}_2\text{CH}_2) + \Delta H_f^\circ (2 \text{ CH}_2\text{NH}) + \Delta H_f^\circ (2 \text{ CH}_3\text{NH}_2)$$

1,4-Diazin



$$\Delta H_f^\circ (14\text{-DA}) = -\Delta E_{\text{BSR}} - \Delta H_f^\circ (4 \text{ CH}_4) - \Delta H_f^\circ (2 \text{ NH}_3) + \Delta H_f^\circ (\text{CH}_3\text{CH}_3) + \Delta H_f^\circ (\text{CH}_2\text{CH}_2) + \Delta H_f^\circ (2 \text{ CH}_2\text{NH}) + \Delta H_f^\circ (2 \text{ CH}_3\text{NH}_2)$$

Vypočtené hodnoty ΔH_f° jednotlivých diazinů pomocí *ab initio* HF metody, DFT metody B3LYP a *ab initio* poruchové metody MP2 jsou uvedeny v Tabulce 3.1

Tabulka 3.1

Vypočtené a experimentální hodnoty slučovacích entalpií ΔH_f° studovaných azinů (kJ.mol⁻¹)

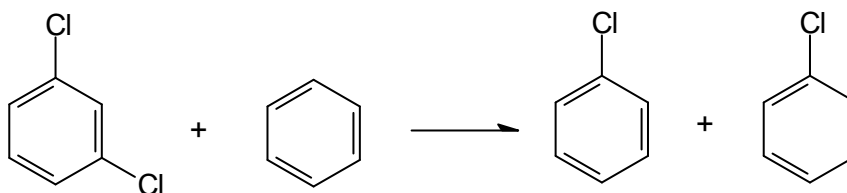
Sloučenina	Použitá metoda výpočtu ^a						Exp. ^b
	HF		B3LYP		MP2		
	6-31 ^c	6-311 ^d	6-31 ^c	6-311 ^d	6-31 ^c	6-311 ^d	
Benzen	109	121	71	92	54	67	82,9
Pyridin	188	201	159	172	134	151	140,2
12-DA	372	385	335	347	305	322	278,4
13-DA	255	264	230	243	205	222	196,6
14-DA	285	297	251	264	222	238	196,1

^a Ref. [51] ; ^b Ref. [53] ; ^c 6-31G(d) ; ^d 6-311+G(d,p)

Z Tabulky 3.1 je zřejmé, že žádná z metod neposkytuje dostatečně přesné hodnoty ΔH_f° pro jednotlivé diaziny. Možné vysvětlení spočívá v samotném návrhu isodesmických reakcí, který staví na pravou a levou stranu rovnice molekuly, které svou strukturou překračují požadavky na isodesmický děj. První vážný problém působí aromatický charakter reaktantů (diazinů), kde se vyskytují C-C, C-N a N-N konjugované vazby. Naopak produkty obsahují pouze jednoduché nebo izolované C=C a C=N dvojné vazby.

Druhý problém spočívá v rozdílné velikosti (molekulové hmotnosti) reaktantů a produktů. Čím je větší, tím narůstá chyba ve výpočtu ΔE_{BSR} energií a v konečném důsledku i výsledných slučovacích entalpií ΔH_f° [51]. Konečně pro tento konkrétní typ isodesmických reakcí je zdrojem téměř neodhadnutelné chyby slučovací entalpie methaniminu CH₂=NH, protože experimentální hodnoty ΔH_f° leží v intervalu ca. 160 kJ.mol⁻¹ [48].

Podstatného zlepšení lze dosáhnout konstrukcí isodesmické reakce, kde je velikost reaktantů a produktů podobná nebo dokonce stejná [54]:



Tato rovnice splňuje všechny požadavky isodesmicity: reaktanty a produkty obsahují stejné vazby, molekuly jsou srovnatelně velké a experimentální hodnoty ΔH_f° produktů jsou známy s dostatečnou přesností. Energie separace vazeb ΔE_{BSR} je pak obvykle nahrazována energií disproportionační ΔE_{DISP} [54,55].

4. ZÁVĚR

Zvýšení účinnosti EM je úměrné nárůstu detonační rychlosti, která je současně přímo úměrná hustotě daného EM. Zvýšení hustoty tedy obecně představuje cestu pro zvýšení účinnosti a brisance EM. Nejefektivnější cestou se doposud ukázala konstrukce nitraminů s klecovitými strukturami jako v případě HNIW, který je v současnosti nejúčinnější používanou vojenskou trhavinou.

Rešeršní zpracování problematiky energetických materiálů s vysokým obsahem dusíku typu N-heterocyklických skeletů ukázalo, že je možné připravit EM jak s vysokou účinností, tak s nízkou citlivostí k mechanickým podnětům. Na rozdíl od klasických CHNO výbušin, které lze charakterizovat takovými termodynamickými veličinami jako detonační entalpie a výbuchové teplo, se pro HNEM ukazuje jako rozhodující termodynamický parametr slučovací entalpie.

Nejaktuálnějším směrem vývoje HNEM je konstrukce polycyklických struktur složených pouze z atomů dusíku vázaných jednoduchou vazbou. Jejich výbušným rozkladem vzniká molekulární dusík, ve kterém jsou dusíkové atomy vázány trojnou vazbou. Rozdíl vazebných energií vede k uvolnění velkého množství energie, a tak tyto PNEM, jako např. N₄, N₈, N₆₀ představují energetické materiály, které svou účinností zaujímají místo mezi klasickými a jadernými výbušinami.

5. LITERATURA

- [1] Brown G. I.: *The Big Bang. A History of Explosives*. Sutton Publ., Thrupp 2005.
- [2] Akhavan J.: *The Chemistry of Explosives*. 2nd Edn. RSC, Cambridge 2004.
- [3] Urbanski T.: *Chemie a technologie výbušin*. III. díl. SNTL, Praha 1959.
- [4] Ref. 3, II. díl. SNTL, Praha 1958.
- [5] Meyer R., Köhler J., Homburg A.: *Explosives*. 6th Edn. Wiley-VCH, Weinheim 2007.
- [6] Ref. 3, I. díl. SNTL, Praha 1958.
- [7] Zeman S.: *Technologie energetických materiálů* I. UP FCHT, Pardubice 2005.
- [8] Krauz C.: *Technologie výbušin*. Věd. Tech. Nakl., Praha 1950.
- [9] Badgujar D. M., Talawar M. B., Asthana S. N., Mahulikar P. P.: Advances in Science and Technology of Modern Energetic Materials: An Overview. *J. Hazard. Mater.* 2008, 151, 289-305.
- [10] Pagoria P. F., Lee G. S., Mitchell A. R., Schmidt R. D.: A Review of Materials Synthesis. *Thermochim. Acta*, 2002, 384, 187-204.
- [11] Tran T. D., Pagoria P. F., Hoffman D. M., Cunningham B., Simpson R. L., Lee R. S., Cutting J. L.: Small-Scale Safety and Performance Characterization of New Plastic Bonded Explosives Containing LLM-105. *Proc. 12th Intl. Detonation Symp.*, August 11-16, San Diego 2002.
- [12] Jalový Z., Vávra P.: New Energetic Materials of N-Heterocyclic Group. *Sci. Pap. Univ. Pardubice, Ser. A*, 2003, 9, 187-196.
- [13] Millar R. W., Hamid J., Endors R., Swinton P. F., Cooper J.: Selection and Synthesis of Energetic Heterocyclic Compounds Suitable for Use in Insensitive Explosive and Propellant. *Propellants Explos. Pyrotech.* 2008, 33 (1), 66-72.
- [14] Sikder A. K., Sikder N.: A Review of Advanced High Performance, insensitive and Thermally Stable Energetic Materials Emerging for Military and Space Applications. *J. Hazard. Mater.* 2004, A 112, 1-15.
- [15] Friedl Z.: Theoretical evaluation of detonation characteristics of High-Nitrogen Energetic Materials. Brno University of Technology, Brno 2008, nepublikováno.

- [16] Sivabalan R., Anniyappan M., Pawar S. J., Talawar M. B., Gore G. M., Venugopalan S., Gandhe B. R.: Synthesis, Characterization and Thermolysis Studies on Triazole and Tetrazole Based High Nitrogen Content High Energy Materials. *J. Hazard. Mater.* 2006, A 137, 672-680.
- [17] Talawar M. B., Sivabalan R., Mukundan T., Muthurajan H., Sikder A. K., Gandhe B. R., Rao A. S.: Environmentally Compatible Next Generation Green Energetic Materials (GEMs). *J. Hazard. Mater.* 2009, 161, 589-607.
- [18] Huynh M.-H. V., Hiskey M. A., Chavez D. E., Naud D. L., Gilardi R. D.: Synthesis, Characterization, and Energetic Properties of Diazido Heteroaromatic High-Nitrogen C-N Compound. *J. Am. Chem. Soc.* 2005, 127, 12537-12543.
- [19] Huynh M.-H. V., Hiskey M. A., Hartline E. L., Montoya D. P., Gilardi R. D.: Polyazido High-Nitrogen Compounds: Hydrazo- and Azo-1,3,5-triazine. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2004, 43, 4924-4928.
- [20] Hammerl A., Klapötke T. M., Rocha R.: Azide-Tetrazole Ring-Chain Isomerism in Polyazido-1,3,5-triazines, Triazido-s-heptazine, and Diazidotetrazines. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2006, 2210-2228.
- [21] Chavez D. E., Hiskey M. A., Gilardi R. D.: 3,3'-Azobis(6-amino-1,2,4,5-tetrazine): A Novel High-Nitrogen Energetic Material. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2000, 39 (10), 1791-1793.
- [22] Talawar M. B., Sivabalan R., Senthilkumar N., Prabhu G., Asthana S. N.: Synthesis, Characterization and Thermal Studies on Furazan- and Tetrazine-based High Energy Materials. *J. Hazard. Mater.* 2004, A 113, 11-25.
- [23] Xu S., Yang S., Zhang W., Zhang X.: Study on the synthesis and performance of 3,3'-azobis (6-amino-1,2,4,5-terazine). *Front. Chem. China* 2007, 2(2), 113-117.
- [24] Christe K. O., Wilson W. W., Sheehy J. A., Boatz J. A.: N_5^+ : A Novel Homoleptic Polynitrogen Ion as a High Energy Density Material. *Angew. Chem. Int. Ed.* 1999, 38 (13/14), 2004-2009.
- [25] Haskins P. J., Fellows J., Cook M. D., Wood A.: Molecular Level Studies of Poly-Nitrogen Explosives. *Proc. 12th Intl. Detonation Symp.*, August 11-16, San Diego 2002.
- [26] Eremets M. I., Gavriluk A. G., Trojan I. A., Dzivenko D. A.: Single-Bonded Cubic Form of Nitrogen. *Nature Mater.* 2004, 3, 558-563.
- [27] Eremets M. I., Trojan I. A., Gavriluk A. G., Medvedev S. A.: Synthesis of High-Nitrogen Energetic Material. In: *Static Compression of Energetic Materials* (Peiris S. M., Piermarini G. J., Eds.). Springer, Berlin 2008.

- [28] Talawar M. B., Sivabalan R., Asthana S. N., Singh H.: Novel Ultrahigh-Energy Materials. *Combust. Explos. Shock Waves* 2005, 41 (3), 264-277.
- [29] ICT – Thermochemical Database. Fraunhofer Inst. Chem. Technol., Pfinztal 2004.
- [30] Agrawal J. P., Hodgson R. D.: *Organic Chemistry of Explosives*. Wiley, Chichester 2007.
- [31] Benson F. R.: *The High Nitrogen Compounds*. Wiley, New York 1984.
- [32] Klapötke T. M.: New Nitrogen-Rich High Explosives. In: High Energy Density Materials. (Klapötke T. M., Ed.) *Structure and Bonding* 2007, 125, 85-121.
- [33] National Research Council of National Academies: *Advanced Energetic Materials*, pp. 1-50. The National Academic Press, Washington 2004.
- [34] Singh R. P., Gao H., Meshri D. T., Shreeve J. M.: Nitrogen-Rich Heterocycles. In: High Energy Density Materials. (Klapötke T. M., Ed.) *Structure and Bonding* 2007, 125, 35-83.
- [35] Steinhauser G., Klapötke T. M.: "Green" Pyrotechnics: A Chemists' Challenge. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008, 47, 3330-3347.
- [36] Singh R. P., Verma R. D., Meshri D. T., Shreeve J. M.: Energetic Nitrogen-Rich Salts and Ionic Liquids. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, 45, 3584-3601.
- [37] Witucki E. F., Frankel M. B.: Synthesis of Novel Energetic Aliphatic Compounds. *J. Chem. Eng. Data* 1979, 24(3), 247-249.
- [38] Flanagan J. E., Frankel M. B. (Rocketdyne Div. Rockwell Corp.): *US pat.* 4085123 (1978); CA 89:108104 (1978)
- [39] Miller D. R., Swenson D. C., Gillan E. G.: Synthesis and Structure of 2,5,8-Triazido-s-Heptazine: An Energetic and Luminescent Precursor to Nitrogen-Rich Carbon Nitrides. *J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126, 5372-5373.
- [40] Klapötke T.M., Martin F., Sproll S., Stierstorfer J.: Azidotetrazoles – Promising Energetic Materials or Waste of Time? *Proc. 12th Sem. New Trends Res. Energet. Mater.*, Part I, p. 327. UP Pardubice, April 2009.
- [41] Ernst V., Klapötke T. M., Stierstorfer J.: Alkali Salts of 5-Aminotetrazole – Structures and Properties. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2007, 633, 879-887.
- [42] Klapötke T. M., Sabaté C. M.: Nitrogen-Rich Tetrazolium Azotetrazolate Salts: A New Family of Insensitive Energetic Materials. *Chem. Mater.* 2008, 20, 1750-1763.

- [43] Klapötke T. M., Sabaté C. M.: Bistetrazoles: Nitrogen-Rich, High-Performing, Insensitive Energetic Compounds. *Chem. Mater.* 2008, 20, 3629-3637.
- [44] Chavez D. E., Hiskey M. A., Huynh M.-H., Naud D. L., Son S. F., Tappan B. C.: The Combustion Properties of Novel High-Nitrogen Energetic Materials. *J. Pyrotech.* 2006, (23), 70-80.
- [45] Chavez D. E., Hiskey M. A., Naud D. L.: Tetrazine Explosives. *Propellants Explos. Pyrotech.* 2004, 29 (4), 209-215.
- [46] Chavez D. E., Tappan B. C., Hiskey M. A., Son S. F., Harry H., Montoya D., Hagelberg S.: New High-Nitrogen Materials Based on Nitroguanyl-Tetrazines: Explosive Properties, Thermal Decomposition and Combustion Studies. *Propellants Explos. Pyrotech.* 2005, 30 (6), 412-417.
- [47] Sikder A. K., Maddala G., Agrawal J. P., Singh H.: Important Aspects of Behaviour of Organic Energetic Compounds: A Review. *J. Hazard. Mater.* 2001, A 84, 1-26.
- [48] Politzer P., Lane P., Concha M. C.: Computational Approaches to Heats of Formation, in: *Energetic Materials, Part I: Decomposition, Crystal and Molecular Properties* (Politzer P. A., Murray J. S., Eds.), p. 247. Elsevier, Amsterdam 2003.
- [49] Li J., Huang Y., Dong H.: Theoretical Calculation and Molecular Design for High Explosives: Theoretical Study on Polynitropyrazines and Their N-Oxides. *Propellants Explos. Pyrotech.* 2004, 29 (4), 231-235.
- [50] Osmont A., Catoire L., Gökalp I., Yang V.: Ab Initio Quantum Chemical Predictions of enthalpies of Formation, Heat Capacities, and Entropies of Gas-Phase Energetic Compounds. *Combust. Flame* 2007, 151, 262-273.
- [51] Hehre W. J.: *A Guide to Molecular Mechanics and Quantum Chemical Calculations*, p. 383. Wavefunction, Irvine 2003.
- [52] Rice B. M., Byrd E. F. C., Mattson W. D.: Computational Aspects of Nitrogen-Rich HEDMs. In: *High Energy Density Materials*. (Klapötke T. M., Ed.) *Structure and Bonding* 2007, 125, 153-194.
- [53] Stull D. R., Westrum E. F., Jr., Sinke G. C.: *Khimicheskaya Termodynamika Organicheskikh Soedinenii*. Izd. Mir, Moskva 1971.
- [54] Friedl Z.: Electrostatic Effects on Disproportionation Equilibria: Dihalogeno and Methyl Derivatives of Benzene. *Can. J. Chem.* 1984, 62, 2337-2339.
- [55] Friedl Z., Zeman S.: Reactivity of N-NO₂ Bonds in Nitramines: Bond Dissociation and Bond Disproportionation Approach, in: *Theory and Practice of Energetic Materials* (Huang P., Wang Y., Li S., Eds.). Vol. VII, pp. 410-417. Science Press, Beijing 2007.

- [56] Agrawal J. P.: Some New High Energy Materials and Their Formulations for Specialized Applications. *Propellants Explos. Pyrotech.* 2005, 30 (5), 316-328.

Přehled použitých zkratk

ABT	5,5'- <i>E</i> -diazon-1,2-diylbis(1 <i>H</i> -tetrazol)
ANPZ	3,5-dinitropyrazin-2,6-diamin
ANTA	5-nitro-1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-3-amin
AT	1 <i>H</i> -tetrazol-5-amin
a.u.	atomová jednotka [2625,4734 kJ.mol ⁻¹]
BATTz	1,1'-(1,2,4,5-tetrazin-3,6-diyl)bis(1 <i>H</i> -tetrazol-5-amin)
BGT	<i>N,N'''</i> -(1,2,4,5-tetrazin-3,6-diyl)diguanidin
BNGT	<i>N,N'''</i> -1,2,4,5-tetrazin-3,6-diylbis(<i>N''</i> -nitroguanidin)
BP	černý střelný prach
BTATO	<i>N,N'</i> -di(1 <i>H</i> -tetrazol-5-yl)-1,2,4,5-tetrazin-3,6-diamin-1,4-dioxid
BTATz	<i>N,N'</i> -di(1 <i>H</i> -tetrazol-5-yl)-1,2,4,5-tetrazin-3,6-diamin
BTDAONAB	<i>N,N'</i> -[(<i>E</i>)-diazon-1,2-diylbis(2,3,5,6-tetranitro-4,1-fenylen)]bis(1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-3-amin)
12-DA	1,2-diazin
13-DA	1,3-diazin
14-DA	1,4-diazin
DAAT	6,6' (<i>E</i>)-diazon-1,2-diylbis(1,2,4,5-tetrazin-3-amin)
DAATO	6-[(6-amino-1,5-dioxo-1,2,4,5-tetrazin-3-yl)- <i>NNO</i> -azoxy]-1,2,4,5-tetrazin-3-amin 2,4-dioxid
DANTNP	1,1'-(5-nitropyridin-4,6-diyl)bis(5-nitro-1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-3-amin)
DATH	<i>N</i> -azido- <i>N'</i> -{[azido(nitro)amino]methyl}- <i>N,N'</i> -dinitromethandiamin
DATO	(LAX – 112); 1,2,4,5-tetrazin-3,6-diamin-1,4-dioxid
DATZ	1,2,4,5-tetrazin-3,6-diamin
DAZT	3,6-diazido-1,2,4,5-tetrazin
DHT	3,6-bis(hydrazino)-1,2,4,5-tetrazin
24-DNI	2,4-dinitro-1 <i>H</i> -imidazol
DPA	2,4,6-trinitro- <i>N</i> -(2,4,6-trinitrofenyl)anilin
Δ<i>E</i>_{BSR}	energie reakce separace vazeb [kJ.mol ⁻¹]
Δ<i>E</i>_{DISP}	energie dispropocionální reakce [kJ.mol ⁻¹]
Ekrasit	<i>m</i> -trinitrokresolát amonný
HBT	5,5'-hydrazin-1,2-diylbis(1 <i>H</i> -tetrazol)
Δ<i>H</i>_a[°]	atomizační entalpie [kJ.mol ⁻¹]
Δ<i>H</i>_b[°]	detonační entalpie [kJ.mol ⁻¹]
Δ<i>H</i>_f[°]	slučovací entalpie [kJ.mol ⁻¹]
HMX	(oktogen); 1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazokan
HNEM	high-nitrogen energetic compounds
HNIW	(CL-20); 2,4,6,8,10,12-hexanitro-2,4,6,8,10,12-hexaazaisowurtzitan
HOBT	1 <i>H</i> -1,2,3-benzotriazol-1-ol
IEM	Insensitive energetic (explosive) material; necitlivý energetický materiál
LA	azid olovnatý
LLM-105	PZO; 3,5-dinitropyrazin-2,6-diamin-1-oxid
LOVA	Low-vulnerability ammunition; nízko-zranitelná munice
LS	trinitroresorcinát olovnatý
MF	fulminát rtuťnatý
N4	tricyklo[1.1.0.0 ^{2,4}]tetraazan
N6	tetracyklo[2.2.0.0 ^{2,6} .0 ^{3,5}]hexaazan
N8	pentacyklo[4.2.0.0 ^{2,5} .0 ^{3,8} .0 ^{4,7}]oktaazan; oktaazakuban

N60	hexacontaazafulleren
N5AsF6	hexafluoroarzeničnan pentanitrogenia
NC	nitrocelulosa
N-DNAT	3,3'-(<i>E</i>)-diazen-1,2-diylbis(1-nitro-1 <i>H</i> -1,2,4-triazol)
NG	nitroglycerin
NT	5-nitro-1 <i>H</i> -tetrazol
NTNA	<i>N</i> -methyl- <i>N</i> -nitro-1-(5-nitro-2 <i>H</i> -tetrazol-2-yl)methanamin
NTO	5-nitro-2,4-dihydro-3 <i>H</i> -1,2,4-triazol-3-on
PA	kyselina pikrová
PATO	<i>N</i> -(2,4,6-trinitrofenyl)-1 <i>H</i> -1,2,4,-triazol-3-amin
PL – 1	<i>N,N,N'</i> -tris(3,5-diamino-2,4,6-trinitrofenyl)-1,3,5-triazin-2,4,6-triamin
PNEM	poly-nitrogen energetic compounds
PZO	(LLM – 105); 3,5-dinitropyrazin-2,6-diamin-1-oxid
Q	výbuchové teplo [kJ.kg ⁻¹]
RDX	(hexogen); 1,3,5-trinitro-1,3,5-triazinan
123-TA	1,2,3-triazin
TAAT	2,2'-(<i>E</i>)-diazen-1,2-diylbis(4,6-diazido-1,3,5-triazin)
TAH	2,5,8-triazido-1,3,4,6,7,9,9 <i>b</i> -heptaazafenalen
TAHT	2,2'-hydrazin-1,2-diylbis(4,6-diazido-1,3,5-triazin)
TAT	2,4,6-triazido-1,3,5-triazin
1234-TEA	1,2,3,4-tetrazin
Tetrazen	(3 <i>E</i>)-4-(1 <i>H</i> -tetrazol-5-yl)tetraz-3-en-2-carboximidamid
Tetryl	<i>N</i> -methyl- <i>N</i> ,2,4,6-tetranitroanilin
TNBI	4,4',5,5'-tetranitro-1 <i>H</i> ,1 <i>H'</i> -2,2'-biimidazol
TNI	1,2,4,5-tetranitro-1 <i>H</i> -imidazol
TNT	2,4,6-trinitrotoluen
V_D	detonační rychlost [m.s ⁻¹]